

**Zur Kenntnis der Chemie
neuer Carbamoyl-kohlenoxid-Komplexe des Mangans,
sowie der Reaktionsweisen aromatischer
Säureamide im Ammonosystem**

von
Dieter Maertens
aus
Berlin-Charlottenburg

1969

1970 № 128

**Zur Kenntnis der Chemie
neuer Carbamoyl-kohlenoxid-Komplexe des Mangans,
sowie der Reaktionsweisen aromatischer
Säureamide im Ammonosystem**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Dieter Maertens

aus

Berlin-Charlottenburg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 2. Dezember 1969

Dekan: Universitätsprofessor Dr. F. Tichy

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde am
Institut für Anorganische Chemie
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
unter Leitung von
Herrn Professor Dr. Helmut Behrens
ausgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil =====	Seite
I. Über das Verhalten von Metallcarbonylen und ihren Derivaten gegenüber flüssigem NH_3	1
1. Das Verhalten ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3	1
2. Das Verhalten von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ gegenüber flüssigem NH_3	5
II. Reaktionsweisen des Chloro-pentacarbonyl-mangan(+I) und des Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid im Ammonosystem ...	9
1. Diskussion bisheriger Ergebnisse ..	9
2. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan	11
3. Das Verhalten von Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid gegenüber flüssigem NH_3	20
III. Über neue Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans	23
IV. Über die Reaktionen aliphatischer und aromatischer Säureamide mit Kaliumamid in flüssigem NH_3	30

1. Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse	30
2. Umsetzungen aromatischer Säureamide mit Kaliumamid in flüssigem NH_3	32
V. Diskussion der IR-Spektren	38

Experimenteller Teil

I. Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsverbindungen	44
1. Arbeitsmethodik	44
2. Darstellung der Ausgangsverbindungen	45
II. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan	47
1. Darstellung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$.	47
2. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen	48
3. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit HCl	50
4. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen	51
5. Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3	53
III. Das Verhalten von Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid gegenüber flüssigem NH_3	53
1. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 bei tiefer Temperatur und kurzer Reaktionszeit	53

2. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüs- sigem NH_3 bei Raumtemperatur	54
IV. Darstellung neuer Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans	55
1. Darstellung von $(\text{OC})_3\text{Ph}_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CN}$..	55
2. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DPCN}$	56
3. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$	57
4. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$	58
5. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$	59
V. Über die Reaktionen aromatischer Säure= amide mit Kaliumamid in flüssigem NH_3 bei 60 und 120°	61
Zusammenfassung	67

A L L G E M E I N E R T E I L
=====

I. Über das Verhalten von Metallcarbonylen und ihren Derivaten gegenüber flüssigem NH₃.

1. Das Verhalten ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH₃.

In einer Reihe von Arbeiten sind in den letzten Jahren die Reaktionsweisen ein- und mehrkerniger Carbonyle der 6., 7. und 8. Nebengruppe gegenüber flüssigem NH₃ von H. Behrens und Mitarbeitern¹⁻⁶⁾ untersucht worden, wobei drei grundsätzlich verschiedene Reaktionswege zu unterscheiden sind:

a) Substitution von CO durch NH₃ erfolgt insbesondere bei den Hexacarbonylen der Chromgruppe, bei denen je nach Reaktionstemperatur eine bzw. drei CO-Gruppen durch NH₃ ersetzt werden:



Im Gegensatz zum Cr(CO)₆ setzen sich Mo(CO)₆ und W(CO)₆ bereits bei 40° bzw. oberhalb 60° zu den Tricarbonyl-tri-

1) H. Behrens und N. Harder, Chem. Ber. 97, 433 (1964).

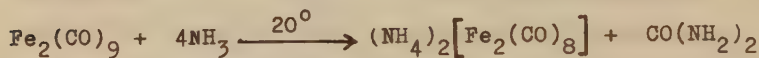
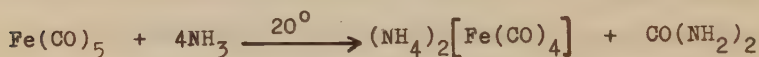
2) H. Behrens und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 320, 30 (1963).

3) H. Behrens und H. Wakamatsu, Chem. Ber. 99, 2753 (1966).

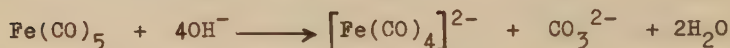
4) H. Behrens, E. Ruyter und H. Wakamatsu, Z. anorg. allg. Chem. 349, 241 (1967).

ammin-Verbindungen um. Ein Ersatz von mehr als drei CO-Molekülen durch NH_3 konnte auch nach sehr langen Reaktionszeiten und Steigerung der Temperatur auf 120° in keinem Falle beobachtet werden.

b) Reduktion ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle zu ein- und mehrkernigen Carbonylmetallaten tritt bei den Umsetzungen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein, wobei jeweils eine CO-Gruppe zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ oxydiert wird:



Diese Reaktionen im Ammonosystem entsprechen den von W.Hieber und Mitarbeitern⁷⁻⁸⁾ entdeckten Basenreaktionen im Aquosystem:



Im Sinne der folgenden Reaktionsgleichungen läßt sich die im Aquosystem gebildete Kohlensäure (bzw. Carbonat) vergleichen mit der korrespondierenden Ammonosäure Harn=

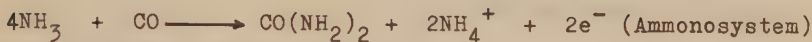
5) H.Behrens und K.Lutz, Z.anorg.allg.Chem. 354, 184 (1967).

6) H.Behrens und H.Zizlsperger, J.prakt.Chem. 14, 249 (1961).

7) W.Hieber und F.Leubert, Z.anorg.allg.Chem. 204, 145 (1932).

8) W.Hieber und G.Brendl, Z.anorg.allg.Chem. 289, 324 (1957).

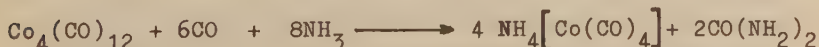
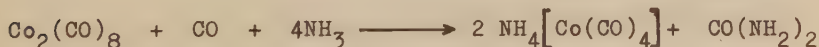
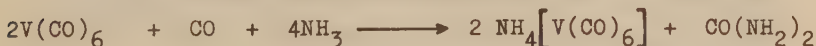
stoff im Ammonosystem:



c) Disproportionierung zu Hexammin-metall(+II)-carbonyl-metallaten erfolgt beim $\text{V}(\text{CO})_6$, bei den mehrkernigen Carbonylen des Kobalts und beim $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Im Falle des $\text{V}(\text{CO})_6$ und der beiden Kobaltcarbonyle werden unter CO-Entwicklung Hexammin-vanadin(+II)-hexacarbonyl-vanadat(-I) bzw. Hexammin-kobalt(+II)-tetracarbonyl-kobaltat(-I) gebildet,



wobei sich das im Sinne der obigen Reaktionsgleichungen eliminierte CO in allen Fällen mit noch unverändertem Carbonyl gemäß



zu den betreffenden Ammonium-carbonyl-metallaten(-I) und Harnstoff umgesetzt.

Auch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ unterliegt in flüssigem NH_3 der Valenzdisproportionierung gemäß



Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Valenzdisproportionierungen beim $\text{V}(\text{CO})_6$ und den Kobaltcarbonylen erfolgt in diesem Falle die Bildung eines ionogenen Komplexes $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$, der nicht nur im Anion, sondern auch im Kation CO-Gruppen enthält. Die hierbei eliminierten 2 Mol CO/Mol $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ setzen sich in Sekundärreaktionen teils unter Reduktion von unverändertem $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gemäß



teils unter Carbonylierung des NH_3 gemäß



um.

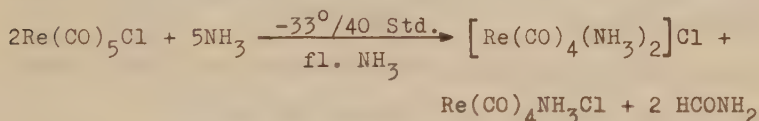
Der für das $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ angegebene Reaktionsverlauf konnte durch neue Versuche von H. Schlenker⁹⁾ bestätigt werden, bei denen das zweikernige Carbonyl in flüssigem NH_3 unter CO-Druck umgesetzt wurde. Hierbei zeigte sich nämlich, daß die Disproportionierungsreaktion zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ zu Gunsten von $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ stark zurückgedrängt wird.

9) H. Schlenker, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nbg.

Im Anschluß an diese Ergebnisse lag es nun nahe, auch das Verhalten der halogensubstituierten Metallcarbonyle gegenüber flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

2. Das Verhalten von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ gegenüber flüssigem NH_3 .

Mit der Umsetzung von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 beschäftigten sich zuerst W.Hieber und L.Schuster¹⁰⁾. Bei -33° und mehrtägiger Reaktionszeit erhielten sie ein Gemisch aus nichtionogenem $\text{Re}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{Cl}$, bei dem eine CO-Gruppe durch NH_3 substituiert ist, und ionogenem $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, dessen Kation sich von dem mit $\text{W}(\text{CO})_6$ isoelektronischen $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+$ ¹¹⁾ ableitet:



Da hierbei kein gasförmiges CO gefunden wurde, vermuten die genannten Autoren die Bildung von Formamid.

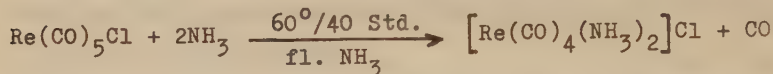
H.Behrens und P.Päßler¹²⁾ bezogen auch höhere Temperaturbereiche in ihre Untersuchungen ein und konnten bei 60° und etwa 40-stündiger Versuchsdauer die quantitative

10) W.Hieber und L.Schuster, Z.anorg.allg.Chem. 287, 214 (1956).

11) Th.Kruck, M.Höfler und M.Noack, Chem.Ber. 99, 1153 (1966).

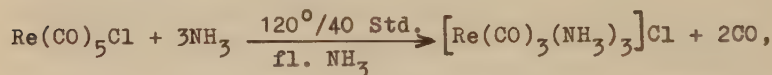
12) H.Behrens, E.Lindner und P.Päßler, Z.anorg.allg.Chem. 365, 137 (1969).

Bildung des ionogenen Tetracarbonyl-diammin-rhenium(+I)-chlorid gemäß



nachweisen. Die gleichzeitige Bildung des nichtionogenen $\text{Re}(\text{CO})_4\text{NH}_3\text{Cl}$ konnte hierbei nicht mehr beobachtet werden.

Führt man die vorstehende Umsetzung statt bei 60 bei 120° durch, so entsteht unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ die ebenfalls ionogene Tricarbonyl-Verbindung $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$,



deren Kation mit dem Neutralkomplex $\text{W}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ ¹³⁾ isoelektronisch ist.

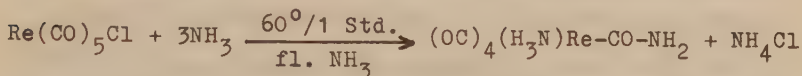
Auch bei extremen Reaktionsbedingungen (120°, lange Reaktionszeiten) konnte eine CO-Substitution über die Tricarbonylstufe hinaus nicht nachgewiesen werden.

Dagegen ließ sich zeigen, daß die Darstellung von $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 über eine isolierbare Zwischenstufe verläuft.

Läßt man nämlich $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 nicht 40 Stunden, sondern nur 60 Minuten bei 60° reagieren, so werden die entwickelte CO-Menge und der Anteil an $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ verschwindend klein, während Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-rhenium, das dadurch charakterisiert ist, daß die Car-

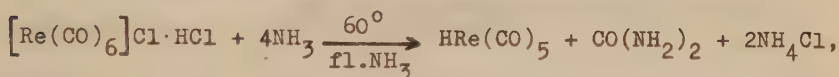
13) K. Englert, Dissertation TH. München (1957).

bamoyl-Gruppe $-\text{CO}-\text{NH}_2$ über eine Metall-Kohlenstoffbindung an das Rhenium gebunden ist, gemäß

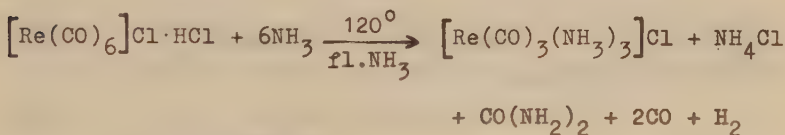


als Hauptprodukt gebildet wird.

Weiter konnten H. Behrens und P. Päßler¹⁴⁾ zeigen, daß $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ ¹¹⁾ mit flüssigem NH_3 bei 60° zu Carbonylhydrid, Harnstoff und NH_4Cl reagiert,



bei 120° dagegen zu Tricarbonyl-triammin-rhenium(+I)-chlorid, NH_4Cl und Harnstoff:

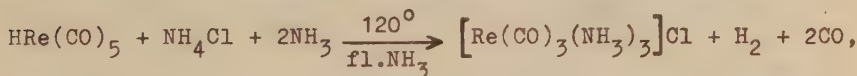


Bemerkenswerterweise läßt sich neben CO auch H_2 nachweisen, der auf Grund der Carbonylierungsreaktion gemäß



entsteht.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man auch, wenn man $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 auf 120° erwärmt,

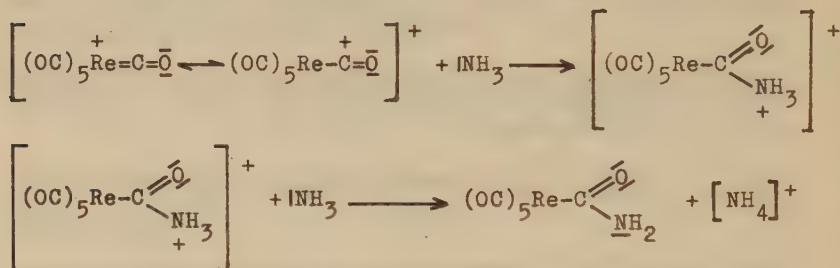


14) H. Behrens und P. Päßler, Z. anorg. allg. Chem. 365, 128

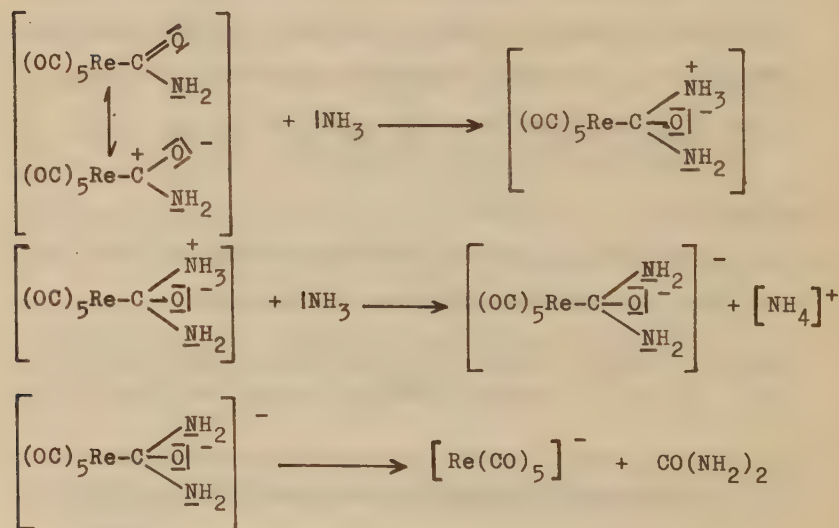
wobei entsprechend der Oxydation von Re(-I) zu Re(+I)

genau 1 Mol H_2 /Mol $HRe(CO)_5$ freigesetzt wird.

Die Bildung von $HRe(CO)_5$ bzw. $[Re(CO)_3(NH_3)_3]Cl$ aus $[Re(CO)_6]Cl \cdot HCl$ und flüssigem NH_3 kann man sich nach dem beim $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ vorgeschlagenen Mechanismus so vorstellen, daß es primär zu einem nucleophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls an einem positivierten C-Atom eines CO-Liganden kommt, wobei intermediär das Auftreten einer Carbamoyl-Verbindung wahrscheinlich ist.



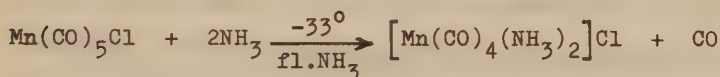
Carbamoyl-Stufe



II. Reaktionsweisen des Chloro-pentacarbonyl-mangan(+I) und des Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid im Ammono- system.

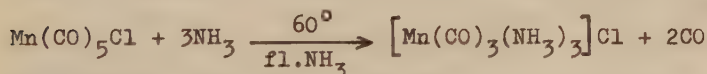
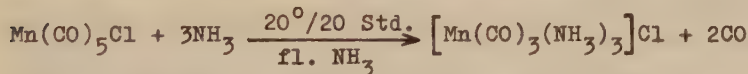
1. Diskussion bisheriger Ergebnisse.

Auch das Verhalten von Chloro-pentacarbonyl-mangan(+I) gegenüber flüssigem NH_3 wurde schon verhältnismäßig frühzeitig untersucht. So berichteten W. Hieber und W. Schropp jr.¹⁵⁾ bereits 1960 über die Reaktion des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei -33° , bei der gemäß



Tetracarbonyl-diammin-mangan(+I)-chlorid entsteht.

Führt man die gleiche Umsetzung dagegen bei Raumtemperatur oder bei 60° durch, so wird nach H. Behrens und E. Ruyter⁴⁾, sowie nach eigenen Ergebnissen gemäß



Tricarbonyl-triammin-mangan(+I)-chlorid gebildet. Das hierbei entbundene CO setzt sich teilweise mit noch unverändertem $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ um:



15) W. Hieber und W. Schropp jr., Z. Naturforschg. 15b, 271 (1960).

Während die oben beschriebenen Rheniumverbindungen $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ und $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ erst bei 60 bzw. 120° entstehen, verläuft die Reaktion von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 zu den analog zusammengesetzten Mangan-Komplexen bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und kürzeren Reaktionszeiten. So erhält man $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bei -33° , die Tricarbonylverbindung $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ dagegen schon bei Raumtemperatur nach 20-stündiger Reaktion.

Hieraus ergibt sich, daß die genannten Manganverbindungen wesentlich unbeständiger und thermisch instabiler sein müssen als die entsprechenden Rhenium-Komplexe. Andererseits war es auf Grund der Analogien in der Mangan- und Rhenium-Chemie sehr wahrscheinlich, daß die Bildung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und flüssigem NH_3 ebenfalls über eine Carbamoyl-Stufe verlaufen muß.

Diese Vermutung wurde noch dadurch gestützt, daß es H. Behrens und P. Päßler¹²⁾ im Rahmen ihrer Untersuchungen über das Verhalten der Halogen-pentacarbonyle des Mangans bzw. Rheniums gegenüber flüssigem NH_3 gelang, bei entsprechenden Versuchen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit primären und sekundären Aminen die analogen Carbamoyl-Verbindungen $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{CH}_2\text{N})\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}(\text{CH}_3)$ bzw. $(\text{OC})_4((\text{H}_3\text{C})_2\text{HN})\text{Re}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ darzustellen.

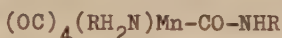
Zu ähnlichen Ergebnissen war bereits R. J. Angelici¹⁶⁻¹⁷⁾ gekommen, als er $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ mit primärem Amin umsetzte:

16) R. J. Angelici, Chem. Comm. 1965, 486.

17) R. J. Angelici und D. L. Denton, Inorg. chim. Acta 2, 3



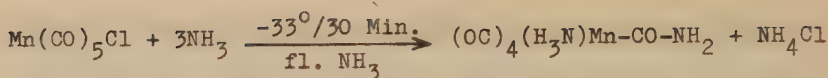
Zunächst war R.J. Angelici allerdings der Auffassung, daß es sich hierbei um eine Pentacarbonyl-Verbindung mit sechsfach koordiniertem Mangan handelt. Erst neuere kristallographische Untersuchungen¹⁸⁾ ergaben eine pseudo-oktaedrische Konfiguration mit hexakoordiniertem Mangan im Sinne der Carbamoyl-Verbindung:



2. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan.

Nachdem es gelungen war, aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ¹²⁾ und flüssigem NH_3 bei 60° und kurzen Reaktionszeiten die Carbamoyl-Verbindung $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}_2$ zu isolieren, soll nun zunächst die Frage untersucht werden, ob es grundsätzlich möglich ist, aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ im Ammonosystem die analog zusammengesetzte Carbamoyl-Verbindung des Mangans $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ darzustellen. Unter Berücksichtigung der besonderen Reaktionsfähigkeit des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ im Vergleich zum $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ist ihre Bildung nur zu erwarten, wenn man bei tiefen Temperaturen und extrem kurzen Reaktionszeiten arbeitet. Läßt man nun $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 nur wenige Minuten reagieren, so bildet sich tatsächlich gemäß

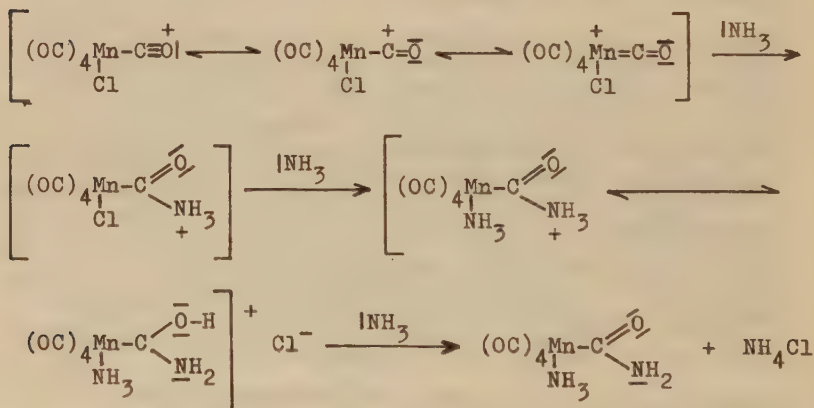
18) D.M. Chipman und R.A. Jacobson, Inorg. chim. Acta **1**, 393 (1967).



Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan neben NH_4Cl . Beim Aufnehmen des Verbindungsgemisches in absolutem Äther bleibt das NH_4Cl zurück, so daß die Carbamoyl-Verbindung analysenrein erhalten werden kann.

Der Mechanismus der zum Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan führenden Reaktion läßt sich, wie beim $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}^{12)}$, in einfacher Weise so erklären, daß der erste Reaktionsschritt auf einem nucleophilen Angriff eines NH_3 -Moleküls an einem positivierten Kohlenstoffatom eines CO-Liganden beruht.

Nach anschließender Substitution von Cl^- durch NH_3 übernimmt dann ein weiteres NH_3 -Molekül ein Proton von dem primären Additionsprodukt, wobei sich $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ und NH_4Cl bilden:

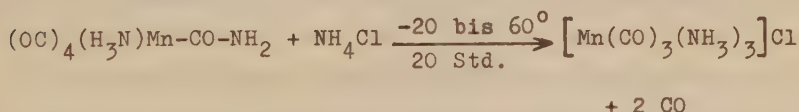


Der Reaktionsmechanismus entspricht somit grundsätzlich dem des $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ in flüssigem NH_3 bei 60° (Seite 8), wobei ausschließlich $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und Harnstoff gebildet wer-

den. Im Gegensatz hierzu bleibt die Reaktion im Falle des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ jedoch auf der Carbamoyl-Stufe stehen, weil ein weiterer Angriff des NH_3 unter Bildung eines NH_3 -substituierten Carbonylhydrids $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{NH}_3$ wegen der fehlenden π -Acceptor-Eigenschaften dieses N-Liganden kaum zu erwarten ist.

Das hellgelbe, diamagnetische und kristalline Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan ist in absolutem Äther, Aceton und flüssigem NH_3 zunächst löslich, zersetzt sich dann aber, wie später noch näher dargelegt wird, unter H_2O -Abspaltung aus der Carbamoyl-Gruppe.

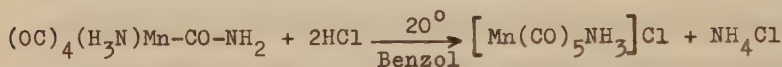
Auch gegenüber der Ammonosäure NH_4Cl in flüssigem NH_3 verhalten sich die Rhenium- und Mangan-Carbamoyl-Verbindungen grundsätzlich analog. Während im Falle des Rheniums bei 60 bzw. 120° nach 40 Stunden $[\text{Re}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ bzw. $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ entstehen, erhält man beim Mangan im Temperaturbereich von -20 bis +60° nach 20-stündiger Reaktionszeit gemäß



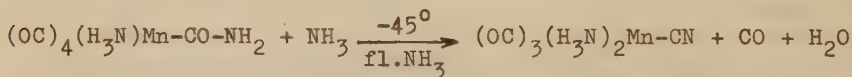
ausschließlich die Tricarbonyl-Stufe $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. Die unterschiedlichen Reaktionsweisen des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 bei kurzen und langen Versuchszeiten lassen sich, wie beim $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ¹²⁾, damit erklären, daß sich die primär gebildete Carbamoyl-Verbindung $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ im weiteren Verlauf der Reaktion mit NH_4Cl un-

ter Eliminierung von CO im Sinne obiger Gleichung zu $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ umsetzt.

Weiterhin stimmen auch die Reaktionen der Carbamoyl-Komplexe des Rheniums und Mangans mit wasserfreiem HCl in benzolischer Suspension überein, bei denen in beiden Fällen die Pentacarbonyl-ammin-metall(+I)-Verbindungen ohne CO-Eliminierung gebildet werden:

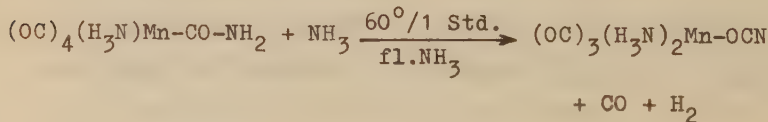


Ein grundlegender Unterschied zwischen $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}_2$ und $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ besteht dagegen hinsichtlich der Beständigkeit in flüssigem NH_3 . Während nämlich $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}_2$ erst beim Erwärmen auf 120° unter Bildung von Cyano-tricarbonyl-diammin-rhenium(+I)¹²⁾ H_2O abspaltet, erfolgt diese Reaktion, die dem Übergang eines Säureamids in ein Nitril entspricht, beim $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ bereits bei -45° :



Mit fortschreitender Temperatur nimmt auch die Geschwindigkeit der H_2O -Abspaltung deutlich zu.

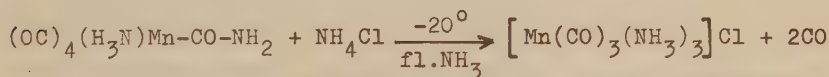
Hand in Hand mit der Temperatursteigerung spielt sich aber in zunehmendem Maße noch eine weitere Reaktion ab, nämlich eine H_2 -Abspaltung aus der Carbamoyl-Gruppe, die im Sinne der Gleichung



zur Bildung des kovalenten Cyanato-tricarbonyl-diammin-mangan(+I)-Komplexes $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ führt, in dem die OCN-Gruppe über ihren Sauerstoff an das Mangan gebunden ist. Im Vergleich zum gleichzeitig entstehenden $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ sind die Anteile an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ allerdings auch bei 60° nur gering.

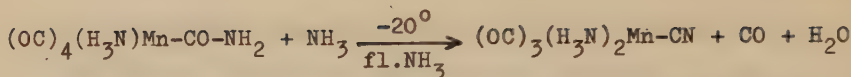
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ konnte im übrigen auch von W. Metzger¹⁹⁾ aus $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3][\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und KCN in flüssigem NH_3 bei 60° erhalten werden.

Wegen der leichten Zersetzlichkeit des $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ in flüssigem NH_3 , die, wie dargelegt, unter H_2O - bzw. H_2 -Abspaltung und CO-Eliminierung die Bildung von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ neben kleinen Anteilen an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ zur Folge hat, erscheint es notwendig, die oben beschriebene Reaktion der Carbamoyl-Verbindung mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 (Seite 13) einer gewissen Korrektur zu unterziehen. Nach der Gleichung

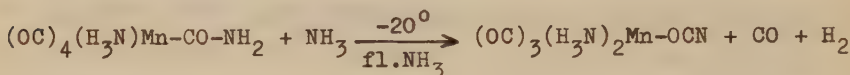


müßten 2 Mol CO/Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ freigesetzt werden. Diesbezügliche bei -20° durchgeführte Versuche haben aber ergeben, daß stets nur 1 Mol CO/Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ eliminiert wird. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Carbamoyl-Verbindung unter Eliminierung von 1 Mol CO/Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ einerseits unter H_2O -Abspaltung gemäß

19) W. Metzger, Dissertation Universität Erlangen-Nbg.

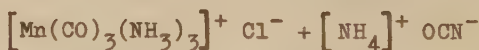
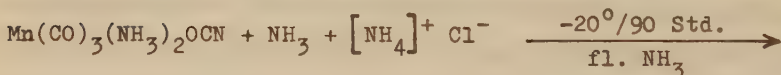
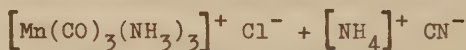
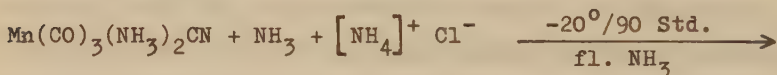


in die Cyano-tricarbonyl-Verbindung, andererseits unter H_2 -Bildung gemäß



in den Cyanato-tricarbonyl-Komplex übergeht.

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ setzen sich dann nach längeren Reaktionszeiten mit NH_4Cl schließlich zum ionogenen $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ um:



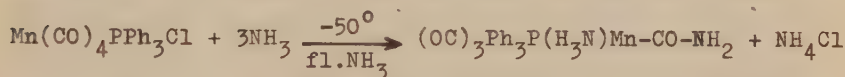
Nachdem NH_4CN bzw. NH_4OCN in flüssigem NH_3 sehr gut löslich sind, scheidet sich beim Abdampfen des NH_3 zunächst das weniger gut lösliche $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ als gelbe Verbindung ab.

Es ist daher einleuchtend, daß bei der Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 2 Mol CO, im Falle der Carbamoyl-Verbindung des Mangans jedoch nur 1 Mol CO freigesetzt werden.

Zahlreiche Versuche haben erwiesen, daß es nicht möglich ist, im $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ eine- oder mehrere CO-Gruppen durch Liganden, wie PPh_3 oder AsPh_3 , zu substituieren,

was mit der großen Zersetzlichkeit der Ausgangsverbindung in sämtlichen Solventien zusammenhängt.

Setzt man dagegen das kovalente $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Cl}$ ²⁰⁾ in flüssigem NH_3 bei tiefen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten um, so wird nach Versuchen von H. Behrens und P. Wild²¹⁾ gemäß



Carbamoyl-tricarbonyl-triphenylphosphin-ammin-mangan gebildet, eine Verbindung also, die sich vom $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ durch Substitution einer CO-Gruppe durch PPh_3 ableitet.

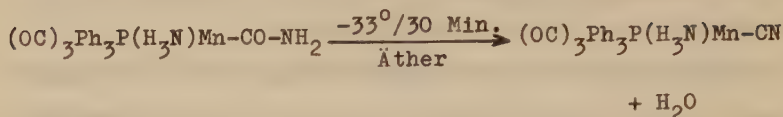
Die Isolierung der Carbamoyl-Verbindung ist aber nur dann möglich, wenn das Lösungsmittel unmittelbar abgezogen wird, da diese sonst, selbst bei -50° , in flüssigem NH_3 sehr schnell mit der Ammonosäure NH_4Cl unter Freisetzung von PPh_3 zum ionogenen $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ weiterreagiert. Wie beim $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ gelingt auch in diesem Falle die Abtrennung des gleichzeitig gebildeten NH_4Cl mit absolutem Äther.

Das hellgelbe, kristalline Carbamoyl-tricarbonyl-triphenylphosphin-ammin-mangan erweist sich in Lösung, wie zu erwarten ist, als noch instabiler als Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan. So spaltet die PPh_3 -substituierte Verbindung bei -33° bereits nach kurzer Zeit unter Bildung

20) W. Schropp jr., Dissertation TH. München (1960).

21) P. Wild, Zulassungsarbeit für das Staatsexamen des gymnasialen Lehramtes, Universität Erlangen-Nbg. (1968).

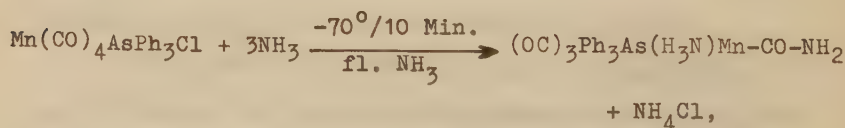
des entsprechenden Cyano-Komplexes H_2O ab:



Weiterhin soll nun die Frage untersucht werden, ob es möglich ist, auch die Triphenylarsin- bzw. die Triphenylstibin-substituierten Carbamoyl-Verbindungen des Mangans darzustellen. Auf Grund der im Vergleich zu PPh_3 schwächeren Donorwirkung der As- und Sb-Liganden muß damit gerechnet werden, daß die entsprechenden Carbamoyl-Verbindungen noch wesentlich unbeständiger sind als die bereits beschriebenen.

Während die Isolierung des Triphenylarsin-substituierten Komplexes eventuell noch zu erwarten ist, wenn bei tiefen Temperaturen und extrem kurzen Reaktionszeiten gearbeitet wird, erscheint dagegen die Existenz des noch labilen Stibin-Carbamoyl-Komplexes von vornherein ausgeschlossen, was auch durch entsprechende Versuche bestätigt werden konnte.

Läßt man nämlich bei -70° und einer Reaktionszeit von maximal 10 Minuten flüssiges NH_3 in einem Schlenkrohr auf $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{Cl}$ einwirken, so kann man die Bildung von Carbamoyl-tricarbonyl-triphenylarsin-ammin-mangan im Sinne der Gleichung,



nachweisen.

Entscheidend für die Isolierung der Carbamoyl-Verbindung ist die umgehende Entfernung des Lösungsmittels, da sonst, selbst bei -70° , in flüssigem NH_3 mit der Ammonosäure NH_4Cl unter Freisetzung von AsPh_3 sehr schnell ionogenes $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ gebildet wird.

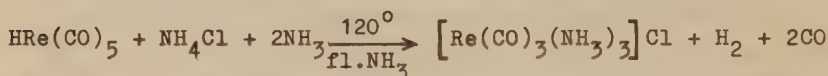
Mit absolutem Äther läßt sich $(\text{OC})_3\text{Ph}_3\text{As}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ zwar von NH_4Cl abtrennen. Die Lösung ist jedoch so unbeständig, daß beim Abziehen des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen schnell Zersetzung unter Bildung eines orange-farbenen Öls eintritt.

Die feste, nicht analysenreine Carbamoyl-Verbindung kann man daher nur erhalten, wenn man die ätherische Lösung sofort mit Petroläther versetzt.

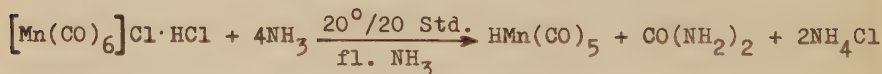
Die Ausbeuten betragen nur etwa 12 Prozent.

3. Das Verhalten von Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid gegenüber flüssigem NH₃.

Während sich $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ nach Versuchen von H.Behrens und P.Päbler¹⁴⁾ mit flüssigem NH₃ bei 60° zu $\text{HRe}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ umsetzt, führt die gleiche Reaktion bei 120° zur quantitativen Bildung von $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$. Die unterschiedliche Reaktionsweise bei den genannten Temperaturen beruht darauf, daß sich der bei 60° gebildete $\text{HRe}(\text{CO})_5$ mit der gleichzeitig anwesenden Ammonosäure NH_4Cl bei 120° unter Eliminierung von H₂ und CO weiter zu $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ umsetzt (Seite 7):



Im Gegensatz hierzu ist das Verhalten des $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ gegenüber flüssigem NH₃ von H.Behrens und E.Ruyter⁴⁾ bisher nur bei 20° untersucht worden. Da bei dieser Temperatur gemäß



quantitativ $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ gebildet werden, entspricht diese Reaktion derjenigen des $[\text{Re}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ bei 60°. Das Auftreten von $\text{HRe}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ hängt, wie auf Seite 8 dargelegt, zweifellos mit der intermediären Bildung der Carbamoyl-Verbindungen $(\text{OC})_5\text{Re}-\text{CO}-\text{NH}_2$ bzw. $(\text{OC})_5\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$ zusammen,



(M = Mn, Re;)

die sich dann im weiteren Verlauf gemäß



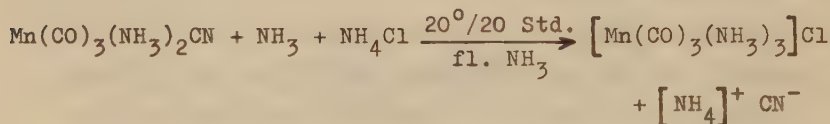
zu den Carbonylhydriden und Harnstoff umsetzen.

Die genannten Carbamoyl-Verbindungen ließen sich jedoch deswegen nicht nachweisen, weil die Reaktionstemperaturen verhältnismäßig hoch und die Reaktionszeiten zwischen 6 und 69 Stunden lagen.

Im Falle des $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ wurden die Versuche daher nochmals bei tiefer Temperatur (-70°) und kurzer Reaktionszeit (5-10 Minuten) wiederholt. Wegen der außerordentlich großen Reaktionsfähigkeit des $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$, das im übrigen nur unterhalb -20° stabil ist, empfiehlt es sich, in einem Schlenkrohr zunächst 1-2 ml flüssiges NH_3 mit flüssiger Luft auszufrieren und anschließend die eingewogene Menge von $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$ einzubringen. Nach dem Auftauen des NH_3 bei -78° läßt sich eine äußerst heftige Reaktion beobachten, die zur Bildung von $HMn(CO)_5$ und $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ führt. Die auftretenden Reaktionsprodukte zeigen somit eindeutig, daß die Umsetzung des $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$, wie erwartet, über die Carbamoyl-Verbindung $(OC)_5Mn-CO-NH_2$ abläuft, die sich dann sekundär einerseits mit weiterem NH_3 zu $HMn(CO)_5$ und $CO(NH_2)_2$ (etwa 35%), andererseits unter H_2O -Abspaltung und CO -Eliminierung zu $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ (etwa 60%) umsetzt. Die Bildung des Cyanato-Komplexes $Mn(CO)_3(NH_3)_2OCN$ konnte dagegen nicht beobachtet werden (Seite

8 und 14).

Allerdings erwiesen sich die Ergebnisse von H.Behrens und E.Ruyter⁴⁾, nach denen sich $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 bei 20° und 20-stündiger Reaktionszeit im Einschlußrohr quantitativ zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ umsetzt, als nicht ganz reproduzierbar. Erneut durchgeführte Versuche ergaben nämlich, daß zu etwa 20 % auch $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ entsteht, das sich in einer Sekundärreaktion durch Einwirkung der Ammonosäure NH_4Cl auf $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ bildet:

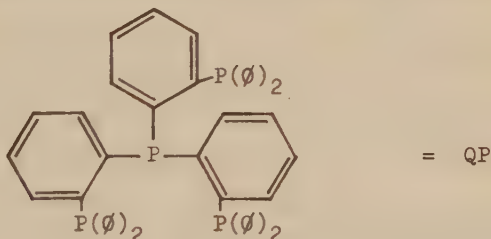


Das unterschiedliche Verhalten von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ gegenüber flüssigem NH_3 bei -70° und kurzer Reaktionszeit im Schlenkrohr bzw. bei Raumtemperatur und 20-stündiger Versuchsdauer im Einschlußrohr, beruht einerseits auf der Temperatursteigerung um 90° und andererseits auf dem CO-Druck im geschlossenen System.

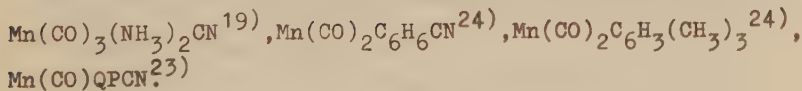
III. Über neue Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans.

In der Literatur sind eine Reihe von Cyano-carbonyl-mangan(+I)-Verbindungen beschrieben, in denen die Cyano-Gruppe bzw. die Cyano-Gruppen kovalent an das Metall gebunden sind. Der Grundtyp der nichtionogenen Derivate ist das mit dem $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}]^-$ -Anion²²⁾ isoelektronische $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$, das B.Chiswell und L.M.Venanzi²³⁾ aus $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ und JCN darstellen konnten.

Von dieser Verbindung leiten sich zahlreiche Substitutionsprodukte ab, in denen eine oder mehrere CO-Gruppen durch ein- oder mehrzählige Liganden, wie NH_3 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ oder durch den vierzähligen P-Liganden Tris-(ortho-diphenyl-phosphin-phenyl)-phosphin



ersetzt sind, z.B.:



22) H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforschg. 14b, 463 (1959).

23) B.Chiswell und L.M.Venanzi, J.Chem.Soc.(London)A, 1966,

24) US.Patent 3,042,693.

Weiterhin sind die ionogenen Cyano-carbonyl-manganate(+I) $K[Mn(CO)_4(CN)_2]^{25)}$, $K_2[Mn(CO)_3(CN)_3]^{26)}$, $K_3[Mn(CO)_2(CN)_4]^{19)}$ bekannt, deren Anionen sich vom $Mn(CO)_5CN$ durch Ersatz von ein, zwei oder drei CO-Molekülen durch das CN^- -Anion ableiten und die mit den Cyano-carbonyl-chromaten(0) $K_2[Cr(CO)_4(CN)_2]^{1)22)}$, $K_3[Cr(CO)_3(CN)_3]^{27)}$, $K_4[Cr(CO)_2(CN)_4]^{28)}$ isoelektronisch sind. Dagegen konnte das Pentacyano-mono-carbonyl-manganat(+I) bisher ebensowenig dargestellt werden wie das Pentacyano-carbonyl-chrom(0).

Cyano-carbonyl-metall-Verbindungen bzw. Cyano-carbonyl-metallate kann man nach den folgenden vier Methoden erhalten:

- 1) durch Umsetzung von Alkali-carbonyl-metallaten²³⁾ bzw. Halogeno-carbonyl-metall-Verbindungen²⁹⁾ mit Jodcyan:



25) W.Hieber und W.Schropp jr., Z.Naturforschg. 14b, 460 (1959).

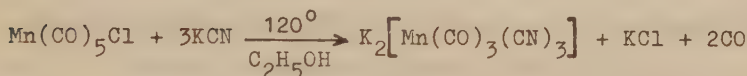
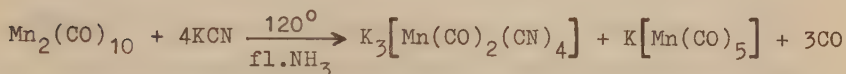
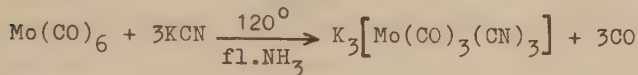
26) H.Behrens, E.Ruyter und E.Lindner, Z.anorg.allg.Chem. 349, 251 (1967).

27) W.Hieber, W.Abeck und H.K.Platzer, Z.anorg.allg.Chem. 280, 252 (1955).

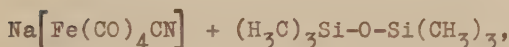
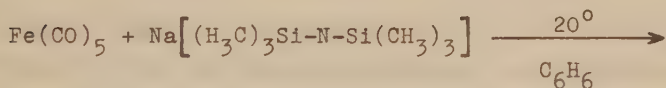
28) H.Behrens, E.Lindner und J.Rosenfelder, Chem.Ber. 99, 2745 (1966).

29) H.Behrens und D.Herrmann, Z.Naturforschg. 21b, 1236 (1966).

- 2) durch Umsetzung von Metall-carbonylen³⁰⁾²⁶⁾ bzw. Halogeno-carbonyl-metall-Verbindungen²⁶⁾ mit KCN in flüssigem NH_3 oder Äthanol:



- 3) durch Umsetzung von Metall-carbonylen mit dem Na-Salz des Hexamethyl-disilazans ("Na-silazid")³¹⁾ im Sinne der Gleichung,

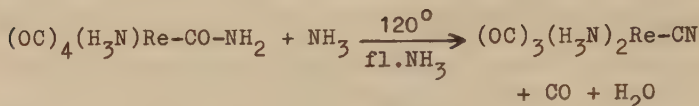


wobei durch Umwandlung der Si-N-Si-Brücke in eine Si-O-Si-Brücke eine CO- in eine CN-Gruppe überführt wird. Diese Methode, bei der ein Sauerstoffatom durch ein isoelektronisches N^- ersetzt wird, ist zur präparativen Darstellung von Cyano-carbonyl-metallaten besonders geeignet.

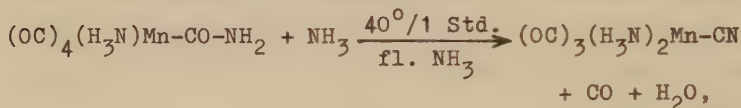
30) H. Behrens und J. Vogl, Chem. Ber. 96, 2220 (1963).

31) U. Wannagat und H. Seiffert, Angew. Chem. 77, 457 (1965).

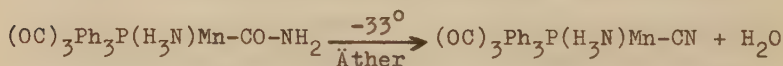
- 4) durch H_2O -Abspaltung aus Carbamoyl-kohlenoxid-metall-Komplexen¹²⁾ wie z.B.:



Wie im Abschnitt II,2 dieser Arbeit dargelegt wurde, geht das $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ in flüssigem NH_3 , besonders bei Anwesenheit von NH_4Cl , sehr leicht unter H_2O -Abspaltung in das Cyano-tricarbonyl-diammin-mangan(+I) über,



so daß dieser Weg für die präparative Reindarstellung dieses Cyano-Komplexes besonders geeignet ist. In der gleichen Weise kann man nach Versuchen von P. Wild²¹⁾ aus einer ätherischen Lösung von $(\text{OC})_3\text{Ph}_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ bei -33° Cyano-tricarbonyl-triphenylphosphin-ammin-mangan erhalten:

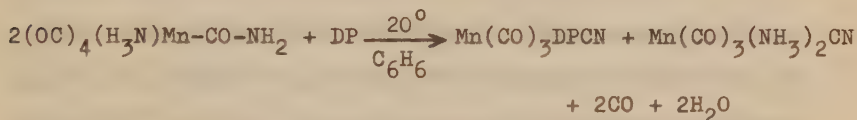


Während $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ ¹⁹⁾ auch auf einem anderen Wege zugänglich ist, konnte das $(\text{OC})_3\text{Ph}_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CN}$, das sich vom $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$ durch Ersatz zweier CO-Gruppen durch je eine NH_3 - und PPh_3 -Gruppe ableitet, bisher nur über die Carbamoyl-Verbindung dargestellt werden.

Bei den erfolglosen Versuchen, im $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ eine oder mehrere CO-Gruppen durch andere Liganden zu substituieren, konnten im Falle der zweizähligen Liganden 1,2-Bis-

(diphenylphosphin)-äthan (DP), 2,2'-Bipyridyl (bipy) und 1,10-Phenanthrolin (phen) die neuen Cyano-Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{-DPCN}$, $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$ erhalten werden.

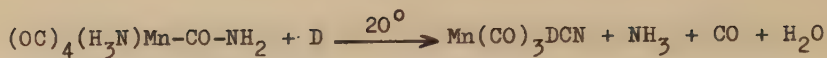
Diese Reaktionen sind wegen der leichten H_2O -Abspaltung aus der Carbamoyl-Verbindung ohne weiteres verständlich. Bringt man $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit DP bei 20° in Benzol zur Reaktion, so entstehen unter Freisetzung von 1 Mol CO /Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ nebeneinander zu gleichen Teilen die beiden gelben, diamagnetischen Cyano-tricarbonyl-Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DPCN}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$:



(DP = 1,2Bis-(diphenylphosphin)-äthan)

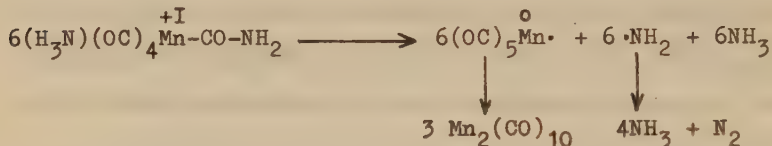
Die zwei Verbindungen lassen sich wegen der Löslichkeit des $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DPCN}$ in Äther bzw. Benzol verhältnismäßig leicht voneinander trennen.

Entsprechende, mit bipy bzw. phen bei Raumtemperatur in Äther bzw. Benzol durchgeführte Versuche, die ebenfalls zu Derivaten des $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CN}$, nämlich zum $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$ bzw. $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$ führen, nehmen dagegen einen grundsätzlich anderen Verlauf, da hierbei gleichzeitig auch $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gebildet wird. Während sich die eine Hälfte des $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ gemäß

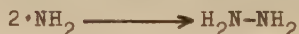


(D= bipy,phen; bipy= 2,2'-Bipyridyl,phen= 1,10-Phenanthrolin)

zu $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DCN}$ umgesetzt, unterliegt die andere Hälfte der Ausgangsverbindung einer Redox-Reaktion im Sinne der Gleichung:



Aus dem obigen Schema ist einerseits zu ersehen, daß sich die koordinativ ungesättigte $\cdot\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe zu $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dimerisiert, andererseits aber das $\cdot\text{NH}_2$ -Radikal einer Disproportionierung zu NH_3 und N_2 unterliegt. Der molekulare Stickstoff konnte im übrigen gaschromatographisch nachgewiesen werden. Wie weit bei dieser Reaktion gemäß

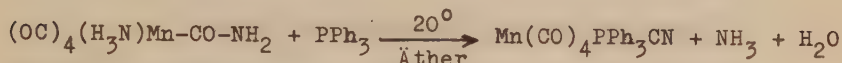


intermediär auch Hydrazin gebildet wird, ließ sich bisher nicht nachweisen.

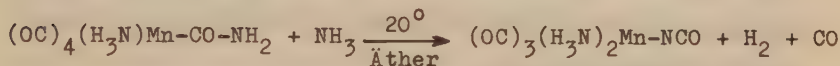
Das lindgrüne $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$ und das dunkelgrüne $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{-phenCN}$ erweisen sich, wie erwartet, als diamagnetisch. Die Verbindungen sind in THF sehr gut, in Äther nur wenig und in Benzol bzw. Petroläther schwer löslich.

Cyano-tetracarbonyl-triphenylphosphin-mangan(+I) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}$, das auf einem anderen Weg auch von R.J. Ange=

lici³²⁾ dargestellt werden konnte, erhält man, wenn man $(OC)_4-(H_3N)Mn-CO-NH_2$ mit PPh_3 bei 20° in Äther umsetzt:



Der Reaktionsverlauf ist jedoch auch hier nicht einheitlich, da neben $Mn_2(CO)_{10}$ als Hauptprodukt Isocyanato-tri-carbonyl-diammin-mangan(+I) gebildet wird:



Die Anwesenheit des einzähnigen PPh_3 -Liganden bewirkt somit, daß aus der Carbamoyl-Verbindung bevorzugt H_2 abgespalten und damit die Bildung des Isocyanato-Komplexes begünstigt wird. Die gleiche Wirkung zeigen auch Pyridin und Tripyridyl, d.h. auch in diesen Fällen wird bei Raumtemperatur in Äther oder Benzol im wesentlichen $Mn(CO)_3-(NH_3)_2NCO$ neben $Mn_2(CO)_{10}$ gebildet. Für die letzten beiden Reaktionen ist es charakteristisch, daß weder Pyridin noch Tripyridyl als Liganden wirksam werden.

Im übrigen wird der zu erwartende Wasserstoff keineswegs vollständig gefunden, weil er offenbar mit dem gleichzeitig eliminierten CO Sekundärreaktionen eingeht.

$Mn(CO)_3(NH_3)_2NCO$ ist eine hellgelbe, kristalline, diamagnetische Verbindung, die in THF leicht löslich, in Äther und Petroläther dagegen schwer löslich ist.

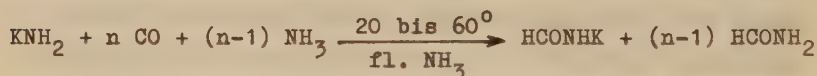
32) R.J. Angelici, Inorg. Chem. 3, 1099 (1964).

IV. Über die Reaktionen aliphatischer und aromatischer Säureamide mit Kaliumamid in flüssigem NH₃.

1. Zusammenfassung bisheriger Ergebnisse.

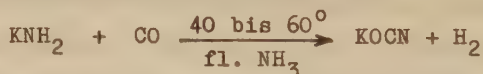
Vor einigen Jahren konnten H.Behrens und E.Ruyter³³⁾ im Rahmen ihrer Untersuchungen über das Verhalten von Kohlenoxid in ammonobasischen Systemen zeigen, daß die Reaktionsweisen des CO mit Lösungen von KNH₂ in flüssigem NH₃ einerseits vom Molverhältnis KNH₂ : CO, andererseits von der Temperatur abhängen.

Ist das Molverhältnis KNH₂ : CO kleiner als 1:1, so entstehen gemäß

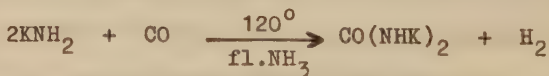


Formamid und Formamidkalium nebeneinander, wobei KNH₂ die Bildung von Formamid aus CO und NH₃ zwischen 20 und 60° zu katalysieren vermag.

Ist dagegen das Molverhältnis KNH₂ : CO größer als 1:1, so werden zwischen 40 und 60° gemäß



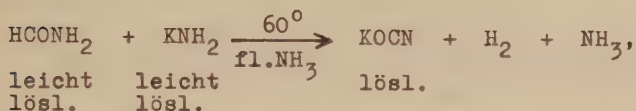
Kaliumcyanat und H₂ gebildet, während bei 120° gemäß



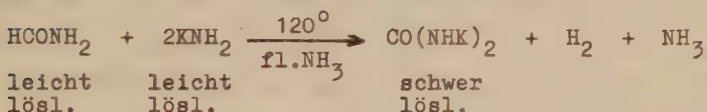
Dikaliumharnstoff und H₂ entstehen.

33) H.Behrens und E.Ruyter, Z.anorg.allg.Chem. 349, 258 (1967).

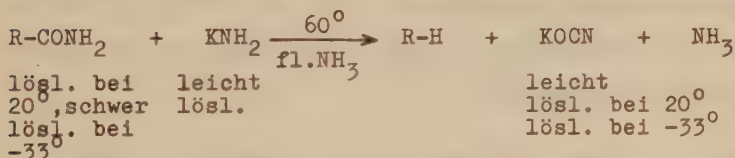
Bemerkenswerterweise erhält man KOCN auch bei der Umsetzung von Formamid mit überschüssigem KNH_2 in flüssigem NH_3 ,



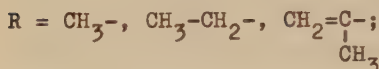
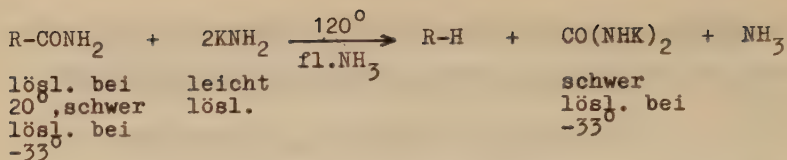
wobei genau 1 Mol H_2 /Mol HCONH_2 freigesetzt wird. Führt man die gleiche Reaktion dagegen bei 120° durch, so erfolgt ebenfalls unter Freisetzung von 1 Mol H_2 /Mol HCONH_2 Bildung von schwer löslichem CO(NHK)_2 :



Diese zunächst beim Formamid gefundenen Reaktionen wurden dann auf weitere aliphatische Säureamide³⁴⁾ übertragen. Hierbei zeigte sich, daß im Sinne der folgenden Gleichungen,



34) D.Maertens, Diplomarbeit Universität Erlangen-Nbg.

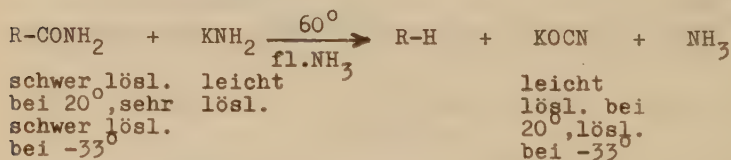


der Reaktionsverlauf bei 60 bzw. 120° der gleiche ist wie beim Formamid, nur daß an Stelle von H₂ der jeweils um ein C-Atom ärmere Kohlenwasserstoff gebildet wird.

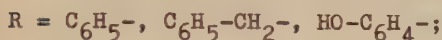
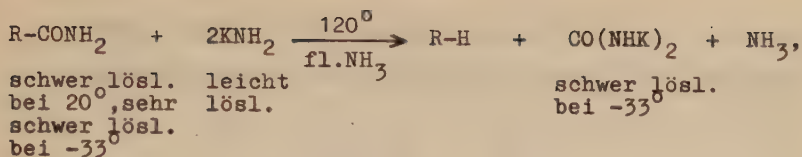
Das bedeutet also, daß bei der Umsetzung von CH₃-CONH₂ Methan, bei der Umsetzung von CH₃-CH₂-CONH₂ Äthan und bei der Umsetzung von CH₂=C(CH₃)-CONH₂ Propen (CH₂=CH-CH₃) entsteht. Die Umsätze dieser Reaktionen liegen bei 60 bzw. 120° und 48-stündiger Reaktionszeit zwischen 46 und 95 Prozent.

2. Umsetzungen aromatischer Säureamide mit Kaliumamid in flüssigem NH₃.

Im Anschluß an die obigen Untersuchungen lag es nun nahe, auch aromatische Säureamide mit KNH₂ in flüssigem NH₃ bei 60 bzw. 120° umzusetzen. Hierbei zeigte sich, daß im Sinne der beiden Gleichungen,



und



die Reaktionen grundsätzlich wie bei den aliphatischen Säureamiden ablaufen, d.h. auch hier werden die jeweils um ein C-Atom ärmeren Kohlenwasserstoffe gebildet.

Daher entstehen bei den Umsetzungen von Benzamid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2$) bzw. Phenylacetamid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CONH}_2$) Benzol (C_6H_6) bzw. Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$). In analoger Weise erhält man aus Salicylamid ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CONH}_2$) Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$).

Bei der Deutung des Reaktionsmechanismus³³⁾ kann man davon ausgehen, daß zwischen 40 und 60° primär das Kaliumsalz des entsprechenden Säureamids gebildet wird, das infolge der Anwesenheit freier Amid-Ionen in der mesomeren Grenzformel b) zu reagieren vermag:



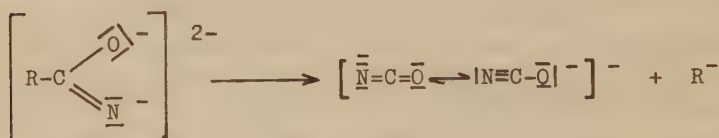
Im Sinne des Schemas



entsteht unter Protonenabspaltung das infolge seiner negativen Ladungen am Sauerstoff und Stickstoff äus-

serst instabile Ion, $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ | \\ \text{R}-\text{C} \\ || \\ \text{N}^- \end{array} \right]^{2-}$, das unter Bil-

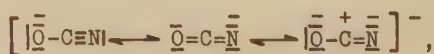
dung des resonanzstabilisierten Cyanat-Ions R^- -Ionen abspaltet:



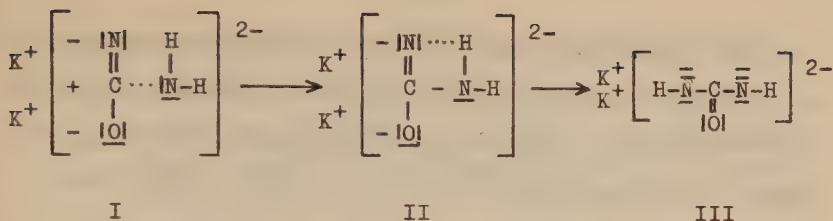
Die Carbeniat-Ionen R^- reagieren mit dem Lösungsmittel unter Protonenentzug, wodurch es zu einer Absättigung des aromatischen Restes unter gleichzeitiger Entstehung von Amid-Ionen kommt.



KOCN setzt sich schließlich bei 120° mit überschüssigem KNH_2 zu schwer löslichem $\text{CO}(\text{NHK})_2$ um. Da das C-Atom im Cyanat-Ion infolge der stark elektronenanziehenden Wirkung der elektronegativen Sauerstoff- und Stickstoffatome an Elektronen verarmt und somit eine formal positive Ladung erhält,

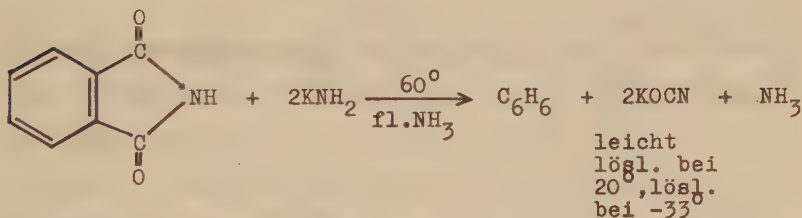


kann nunmehr der nucleophile Angriff des stark basischen Amid-Ions am Cyanat-Ion erfolgen:

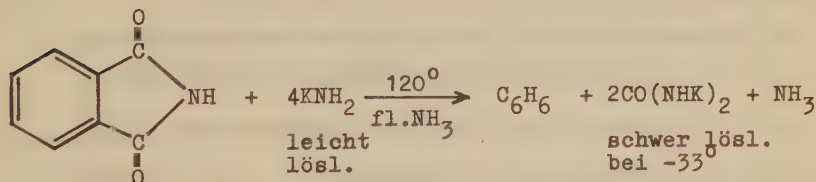


Ein Proton aus der NH_2^- -Gruppe wandert dabei an den formal negativ geladenen Stickstoff (II) unter Bildung des symmetrischen Dikaliumharnstoffs.

Bemerkenswerterweise entstehen Benzol und KOCN bzw. $\text{CO}(\text{NHK})_2$ auch bei der Umsetzung von Phthalimid mit überschüssigem KNH_2 in flüssigem NH_3 bei 60 bzw. 120°:



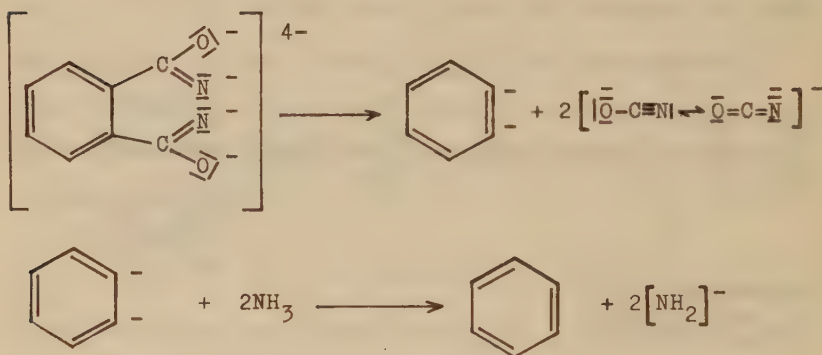
schwer löslich bei
20°, sehr schwer
löslich bei -33°



schwer löslich bei
20°, sehr schwer
löslich bei -33°

Daß auch bei diesen Reaktionen C_6H_6 gebildet wird kann man dadurch erklären, daß Phthalimid in flüssigem NH_3 in Phthalsäurediamid überführt, das dann nachfolgend zweimal decarboxyliert wird. Dementsprechend verhalten sich die molaren Mengen von C_6H_6 und $KOCN$ bzw. $CO(NHK)_2$ wie 1:2.

Der weiter oben für die Säureamide angegebene Reaktionsmechanismus läßt sich ohne weiteres auch auf Phthalimid übertragen. Dabei gelangt man, wenn man die ersten Reaktionsschritte nicht berücksichtigt, zu folgendem Schema:



Die Aufarbeitung aller beschriebenen Versuche erfolgt in der Weise, daß nach dem Abdampfen des flüssigen NH_3 bei -33° zunächst der gebildete Kohlenwasserstoff in einer Falle kondensiert, ausgewogen und IR-spektroskopisch identifiziert wird. Da weiterhin die verbrauchte KNH_2 -Menge, sowie die gebildeten Anteile an $KOCN$ bzw. $CO(NHK)_2$ ermittelt werden, kann man sich einen genauen Überblick über den Reaktionsablauf verschaffen und insbesondere berechnen wieviel Prozent des betreffenden

Säureamids sich bei 60 bzw. 120° und 48-stündiger Reaktionszeit umgesetzt haben (Tab. 1).

Tab. 1 : Prozentualer Umsatz bei den Reaktionen verschiedener aromatischer Säureamide mit KNH_2 in flüssigem NH_3 bei 60 und 120° (Reaktionszeit 48 Stunden).

Säureamid	bei 60°	bei 120°
	%	%
Benzamid	46,6	86,2
Phenylacetamid	56,0	84,0
Salicylamid	75,5	82,5
Phthalimid	28,8	88,4

Aus der Zusammenstellung ist ersichtlich, daß die Umsätze bei 120° gegenüber 60° erheblich, zum Teil auf das Doppelte gesteigert werden.

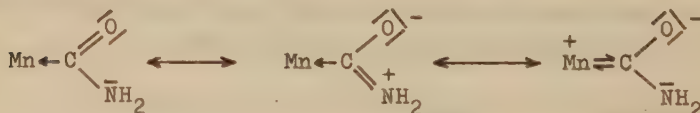
In Tabelle 2 wird gezeigt, daß sich die Umsätze von Benzamid bzw. Phthalimid bei 60° deutlich vergrößern, wenn man die Versuchszeiten über 48 Stunden hinaus verlängert.

Tab. 2 : Prozentualer Umsatz bei den Reaktionen von Benzamid und Phthalimid mit KNH_2 in flüssigem NH_3 bei 60° und verschiedenen Reaktionszeiten.

Reaktionszeit in Stunden	Umsatz von Benzamid	Umsatz von Phthalimid
	%	%
48	46,6	28,8
72	53,5	63,7
96	56,5	88,0
120	62,0	87,3

V. Diskussion der IR-Spektren.

Das Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan, $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$, zeigt ein dem $(OC)_4(H_3N)Re-CO-NH_2$ ¹²⁾ völlig analoges Spektrum. Nur die $C=O$ - und $>C=O$ - bzw. $>C=N<$ -Valenzschwingungen sind infolge der geringeren Masse des Mangans gegenüber dem Rhenium etwas nach höheren Frequenzen verschoben. Der Theorie nach sind 4 IR-aktive C-O-Absorptionen der Rasse 3 A' + A'' und 8 IR-aktive Banden, die Mn-C-O-Deformationsschwingungen (4 A' + 4 A'') angehören, zu erwarten (Punktgruppe C_8). Tatsächlich treten jedoch im Feststoffspektrum (KBr) 6 C-O-Absorptionen auf, die wie bei der entsprechenden Rheniumverbindung¹²⁾ auf einen Kristalleffekt zurückgeführt werden können. Die beiden Banden bei 1518 und 1501 cm^{-1} sind charakteristisch für eine Carbamoyl-Verbindung und entsprechen den gekoppelten $>C=O$ - und $>C=NH_2$ -Valenzschwingungen (gleiche Massen von C=O und C=NH₂). Wegen der niedrigen Frequenzen dieser beiden Schwingungen kommen vor allem folgende mesomere Grenzformeln in Frage:

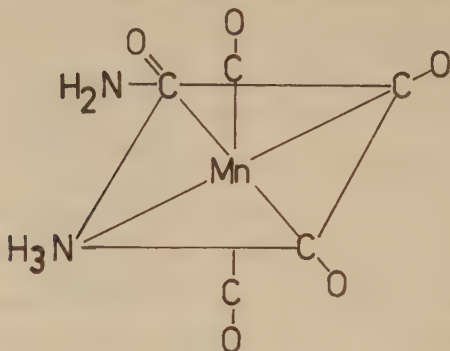


In Tabelle 3 sind alle im Bereich von 4000 - 350 cm^{-1} auftretenden Absorptionen soweit als möglich zugeordnet.

Tab. 3 : IR-Absorptionsfrequenzen von $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ im Bereich von $4000 - 350 \text{ cm}^{-1}$ (fest/KBr).

Wellenzahlen	Zuordnung
3503 s	$\nu_{as} (NH_2)$
3385 ss	$\nu_s (NH_2)$
3305 s-m	$\nu_s (NH_3)$
3224 m } 3383 m }	$\nu_{as} (NH_3)$
2087 m } 2011 st } 1986 sch } 1971 sst } 1944 st } 1926 st }	$\nu(C-O)$
1645 s	$\delta(NH_2)$ (bending)
1615 m	$\delta_{as} (NH_3)$
1518 m-st } 1501 m-st }	$\nu(>C=O) + (>C=N<)$
1260 m	$\rho(NH_2)$ (rocking)
1231 m-st	$\delta_s (NH_3)$
1094 s	$\gamma(NH_2)$ (wagging)
780 ss } 761 s }	$\rho(NH_3) + \tau(NH_2)?$ (twisting)
677 m-st } 655 st } 646 st }	$\delta(Mn-C-O)$
590 s } 561 s } 514 s-m } 493 s-m } 479 s } 461 sch } 450 s-m } 403 sch } 404 ss }	$\delta(Mn-C-O) + (Mn-C)$

Strukturmodell von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$:



Punktgruppe C_s

Die IR-Spektren (vergl. Tabelle 3) der Verbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{CN}, \text{NCO}$) und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{LCN}$ ($\text{L}=\text{bipy}$, phen, DP= $(\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) weisen darauf hin, daß die CO-Gruppen cis-Positionen besetzen. Wenn in den meisten Spektren im Bereich endständiger CO-Gruppen tatsächlich 3 Absorptionen auftreten, so hängt dies damit zusammen, daß die oben genannten Mangan(+I)-Komplexe nur C_s -Symmetrie besitzen und somit die Entartung der E-Schwingung aufgehoben ist. Die Lage der symmetrischen und asymmetrischen N-C-O-Valenzschwingung weist das $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ als Isocyanat-Verbindung mit einer Mangan-Stickstoff-Bindung aus³⁵⁾. Die wichtigsten IR-Frequenzen der neu dargestellten Komplexe sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

35) H. Behrens und D. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 351, 225 (1967); W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H. S. Smedal, Chem. Ber. 101, 2143 (1968).

Tab. 4 : Einige charakteristische IR-Frequenzen von Verbindungen des Typs $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{NCO}$) und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{LCN}$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}, \text{DP} = (\text{H}_5\text{C}_6)_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$) im Bereich von 4000 - 350 cm^{-1} (fest/KBr).

Verbindung	Wellenzahl	Zuordnung
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$	3350 m } 3197 s }	$\nu(\text{NH}_3)$
	2160 m-st	$\nu(\text{C-N})$
	2027 st } 1939 st } 1906 sst }	$\nu(\text{C-O})$
	1657 sch } 1645 s-m }	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	1292 m } 1281 sch } 1258 s-m }	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
	676 s-m	$\rho(\text{NH}_3)$
	628 m } 525 st }	$\delta(\text{Mn-C-O})$
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$	3368 m } 3295 s }	$\nu(\text{NH}_3)$
	2247 m-st	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$
	2028 st } 1922 sch } 1908 sst }	$\nu(\text{C-O})$
	1628 sch } 1617 s-m }	$\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$
	1312 s-m	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$
	1243 s-m } 1228 s-m }	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_3)$
	671 s	$\rho(\text{NH}_3)$
	651 s-m } 630 m }	$\delta(\text{Mn-C-O})$

Verbindung	Wellenzahl	Zuordnung
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$	602 s-m } 595 s-m }	$\delta(\text{NCO})$
	522 st	$\delta(\text{Mn-C-O})$
	499 ss } 479 s } 405 ss }	$\gamma(\text{Mn-C})$
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$	2235 m-st	$\gamma(\text{C-N})$
	2035 st } 1933 sst }	$\gamma(\text{C-O})$
	763 m	$\gamma(\text{C-H})$
	652 s } 648 m } 535 s-m }	$\delta(\text{Mn-C-O})$
	473 ss } 419 ss }	$\gamma(\text{Mn-C})$
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$	2215 m-st	$\gamma(\text{C-N})$
	2029 st	$\gamma(\text{C-O})$
	1965 sch } 1948 st } 1920 sst } 1906 st } 1857 m }	Verun= reini= gung oder Zerset= zung?
	847 m	$\gamma(\text{C-H})$ carbocycl.
	726 s-m	$\gamma(\text{C-H})$ heterocycl.
	659 sch } 635 m } 536 s-m }	$\delta(\text{Mn-C-O})$
	477 ss } 430 ss }	$\gamma(\text{Mn-C})$
$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DPCN}$	2240 ss	$\gamma(\text{C-N})$
	1990 st } 1917 sch } 1908 st } 1897 sst }	$\gamma(\text{C-O})$
	651 m } 534 s }	$\delta(\text{Mn-C-O})$

Das IR-Spektrum des $\text{Mn}(\text{CO})_4[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{CN}$ ist vor allem durch 4 Absorptionen im 5μ -Bereich gekennzeichnet $[\nu(\text{C-N}) = 2240 \text{ st}; \nu(\text{C-O}) = 2042 \text{ s-m}, 1943 \text{ sst}, 1916 \text{ st-sst (fest/KBr)}]$, welche den C-N- bzw. C-O-Valenzschwingungen entsprechen. Die 4 CO-Gruppen sind damit in cis-Stellung um das zentrale Mn-Atom angeordnet. Allerdings wären bei C_s -Symmetrie 4 C-O-Banden mit den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 3 \text{ A}' + \text{A}''$ zu erwarten, vermutlich ist aber eine Absorption verdeckt. Infolge der Schwerlöslichkeit der Verbindung ist die Aufnahme von Lösungsspektren nicht möglich. Alle hier angegebenen Wellenzahlen stimmen mit den von R.J. Angelici³²⁾ veröffentlichten Daten nicht überein. Indessen gelang es R.J. Angelici nicht, die Verbindung kristallin und in reiner Form zu isolieren.

Das IR-Spektrum des $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ zeigt die für C_{4v} -Symmetrie zu erwartenden 3 C-O-Absorptionen der Rasse $2 \text{ A}_1 + \text{E}$ ($2145 \text{ s (A}_1), 2053 \text{ sst (E) und } 2027 \text{ sch (A}_1)$ (fest/KBr)). Ihre stark kurzwellige Lage resultiert aus der positiven Ladung des Mangan-Atoms, und wird verständlich, wenn man bedenkt, daß sich das $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_3]^+$ -Kation formal durch NH_3 -Substitution vom $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ ableitet.

EXPERIMENTELLER TEIL
=====

I. Arbeitsmethodik und Darstellung der Ausgangsver-
bindungen.

1. Arbeitsmethodik.

Sämtliche Versuche müssen unter Ausschluß von Luftsauerstoff bzw. Feuchtigkeit in gereinigter N_2 -Atmosphäre und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Umsetzungen erfolgen, mit Ausnahme derjenigen von $Mn(CO)_4AsPh_3Cl$ und $[Mn(CO)_6]Cl \cdot HCl$, in starkwandigen Einschlußrohren aus Jenaer Glas von ca. 50 ml Inhalt. Das verwendete NH_3 wird einer Stahlflasche entnommen, in einer Falle über metallischem Natrium getrocknet und anschließend durch Kühlung mit Äthanol-Trockeneis in das Einschlußrohr kondensiert, in dem sich die umzusetzenden Substanzen befinden. Dann wird das Reaktionsrohr auf die vorgesehene Versuchstemperatur erwärmt. Bis 60° werden die Reaktionsrohre in stählernen Schutzhülsen in einem Trockenschrank, über 60° in Handautoklaven, mit flüssigem NH_3 als Gegendruck erhitzt³⁰⁾. Nach beendeter Umsetzung wird das Einschlußrohr mit flüssigem N_2 abgekühlt. Eventuell freigesetzte Gase werden durch Abbrechen der Glasspitze in eine Geißlerpumpe nach Toepler überführt und gasanalytisch untersucht. Danach wird erwärmt, das flüssige NH_3 über ein Hg-Ventil abgedampft und der Rückstand nach den jeweils beschriebenen Methoden aufgearbeitet.

Bemerkungen zu den Analysen: Sämtliche Verbindungen werden mit Na_2O_2 /Äthylenglykol in der Parr-Bombe aufgeschlossen.

Mangan wird als MnO_2 abgetrennt, mit HCl aufgenommen und gravimetrisch als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgewogen.

Phosphor und Arsen werden mit Ammoniummolybdat gefällt, in verd. wässrigem NH_3 gelöst und gravimetrisch als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bzw. als $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ausgewogen.

Die Bestimmung des Harnstoffs erfolgt aus essigsaurer Lösung mit Xanthydrol als Di-Xanthylharnstoff ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$)³⁶⁾

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff werden durch Mikroelementaranalyse bestimmt.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt mit einem Beckmann IR-7 Doppelstrahlphotometer; für den langwelligen Bereich dient eine CsJ-Austauschoptik.

Die Gasanalysen werden mit einem Gaschromatographen der Firma Perkin Elmer, Modell Fraktometer F 6, die magnetischen Messungen mit einer magnetischen Waage nach Gouy durchgeführt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen.

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$:

$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ erhält man nach einer Vorschrift von W. Hieber und G. Wagner³⁷⁾ aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ³⁸⁾ und trockenem Cl_2 in CCl_4 nach etwa 2-stündiger Reaktion in rund 90 %-iger Ausbeute.

36) Hoppe-Seyler/Thierfelder, Handbuch der Physiologisch- und Pathologisch-Chemischen Analyse 701 (1924).

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$:

$[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ wird nach Th. Kruck und M. Noack³⁹⁾ aus $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ ³⁷⁾ und Chlorameisensäureäthylester gewonnen.

Als isolierbare Zwischenstufe entsteht Carboäthoxy-pentacarbonyl-mangan, das mit trockenem HCl in Benzol zu $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ weiterreagiert.

37) W. Hieber und G. Wagner, Z. Naturforschg. 12b, 478 (1957).

38) H. E. Podall, H. J. Dunn und H. Shapiro, J. Amer. chem. Soc. 82, 1325 (1960).

39) Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber. 97, 1693 (1964).

II. Darstellung und Eigenschaften von Carbamoyl-tetracarbonyl-ammin-mangan.

1. Darstellung von $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$.

Einwaage : 922 mg (4,05 mMol) $Mn(CO)_5Cl$

Lösungsmittel : 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -33°

Reaktionszeit : 30 Minuten

Gasanalyse : kein Gas

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 wird das aus $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ und NH_4Cl bestehende Reaktionsgemisch in einer G-3 Fritte bei tiefer Temperatur mehrere Male mit Äther gewaschen, wobei die Carbamoyl-Verbindung in Lösung geht. Zieht man das Lösungsmittel aus der hellgelben Lösung bei -20° ab, so kristallisiert $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ analysenrein aus. Der Rest der Lösung, der durch Zersetzungsprodukte bereits rötlich verfärbt ist, muß unbedingt verworfen werden.

Ausbeute : 650 mg entspr. 70,5 %

$(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ (228,04)

Ber.: Mn 24,09 C 26,33 H 2,21 N 12,28

Gef.: Mn 23,90 C 26,66 H 2,42 N 12,20

2. Umsetzung von $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ mit flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.

a. bei -45° .

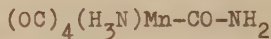
Einwaage : 255,3 mg (1,12 mMol) $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

Lösungsmittel : 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -45°

Reaktionszeit : 4 Tage

Gasanalyse : 2,3 ml (0,1 mMol) CO entspr. 0,09 Mol CO/Mol



Nach dem Abziehen des flüss. NH_3 bei -33° bleibt ein Gemisch von nicht umgesetzter Carbamoyl-Verbindung und $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ zurück. Erstere wird mit Äther extrahiert und der Cyano-Komplex anschließend analysiert.

Ausbeute : 18,6 mg entspr. 9,18 %

$Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,81 C 24,63 H 3,84 N 21,27

b. bei -20° .

Einwaage : 186,06 (0,817 mMol) $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

Lösungsmittel : 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -20°

Reaktionszeit : 3 Stunden

Gasanalyse : 1,9 ml (0,085 mMol) CO entspr. 0,1 Mol CO/Mol



Aufarbeitung siehe unter II,2a.

Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$: 16,5 mg entspr. 10,1 %
 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,41 C 24,41 H 3,75 N 21,34

c. bei 40°.

Einwaage : 204,91 mg (0,898 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

Lösungsmittel : 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : 40°

Reaktionszeit : 1 Stunde

Gasanalyse : 9,4 ml (0,42 mMol) CO entspr. 0,467 Mol CO/

Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

Aufarbeitung siehe unter II,2a.

Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$: 82,5 mg entspr. 46,3 %

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,73 C 24,51 H 3,57 N 21,25

d. bei 60°.

Einwaage : 219,51 mg (0,962 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

Lösungsmittel : 10 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : 60°

Reaktionszeit : 1 Stunde

Gasanalyse : 16,9 ml (0,75 mMol) CO entspr. 0,785 Mol CO/

Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ und 2,8 ml (0,12 mMol)

H_2 entspr. 0,13 Mol H_2 /Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

Da bei 60° außer $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ auch bereits kleine An=

teile an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$, die IR-spektroskopisch identifiziert werden, gebildet werden, erhält man nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 ein Gemisch dieser beiden Verbindungen und der Ausgangsverbindung. Während die letztere durch Waschen mit Äther entfernt werden kann, ist eine Trennung des Cyano- und Cyanato-Komplexes wegen gleicher Löslichkeit nicht möglich.

Da sich auf Grund der gefundenen H_2 -Menge 12,5 % der Carbamoyl-Verbindung zu $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ umgesetzt haben und nach beendeter Reaktion 22,5 % der Ausgangsverbindung unverändert vorliegen, errechnet sich die Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ zu 65 %.

3. Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit HCl .

Einwaage : 320,89 mg (1,406 mmol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

Lösungsmittel : 50 ml Benzol

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 1-2 Stunden

Das beim Einleiten von trockenem HCl in eine benzolische Suspension von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ entstehende Gemisch von $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ und NH_4Cl wird mit Aceton vorsichtig extrahiert, wobei NH_4Cl ungelöst zurückbleibt.

Ausbeute : 321,5 mg entspr. 92,6 %

$[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{NH}_3]\text{Cl}$ (247,47)

Ber.: Mn 22,20 C 24,26 H 1,22 N 5,66 Cl 14,32

Gef.: Mn 21,93 C 24,51 H 1,32 N 5,40 Cl 14,26

4. Umsetzung von $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ mit NH_4Cl in flüssigem NH_3 bei verschiedenen Temperaturen.

a. bei -20° und 3-stündiger Reaktionszeit.

Einwaage : 262,40 mg (1,15 mMol) $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

61,5 mg (1,15 mMol) NH_4Cl

Lösungsmittel : 15 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -20°

Reaktionszeit : 3 Stunden

Gasanalyse : 8,9 ml (0,397 mMol) CO entspr. 0,346 Mol

CO/Mol $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

0,7 ml (0,031 mMol) H_2 entspr. 0,027 Mol

H_2 /Mol $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

Aufarbeitung siehe unter II,2d.

Da sich auf Grund der gefundenen H_2 -Menge 2,7 % der Carbamoyl-Verbindung zu $Mn(CO)_3(NH_3)_2OCN$ umgesetzt haben und nach beendeter Reaktion 65,5 % der Ausgangsverbindung unverändert vorliegen, errechnet sich die Ausbeute an $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ zu 31,8 %.

b. bei -20° und 90-stündiger Reaktion.

Einwaage : 253,78 mg (1,11 mMol) $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

59,5 mg (1,11 mMol) NH_4Cl

Lösungsmittel : 15 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -20°

Reaktionszeit : 90 Stunden

Gasanalyse : 22,5 ml (1 mMol) CO entspr. 0,9 Mol CO/Mol

$(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ (theor. 1 Mol CO/Mol

$(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$)

Nach Entfernung des flüss. NH_3 erhält man ein Gemisch von $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ neben NH_4CN und NH_4OCN , das mit Aceton getrennt wird, in dem die Carbonyl-Verbindung gut löslich ist.

Ausbeute an $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$: 245,5 mg entspr. 93,8 %
 $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (225,52)

Ber.: Mn 24,35 C 15,98 H 4,03 N 18,69 Cl 15,71

Gef.: Mn 24,63 C 16,21 H 4,54 N 18,47 Cl 15,09

c. bei 20°.

Einwaage : 262,54 mg (1,15 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$
 61,6 mg (1,15 mMol) NH_4Cl

Lösungsmittel : 15 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 20 Stunden

Gasanalyse : 22,7 ml (1,01 mMol) CO entspr. 0,88 Mol CO/
 Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ (theor. 1 Mol CO/
 Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$)

Aufarbeitung siehe unter II,4b.

Ausbeute an $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$: 252 mg entspr. 97,3 %
 $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (225,52)

Ber.: Mn 24,35 C 15,98 H 4,03 N 18,69 Cl 15,71

Gef.: Mn 24,51 C 16,17 H 3,81 N 18,43 Cl 14,87

5. Umsetzung von $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 .

Einwaage : 2395 mg (4,73 mmol) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$

Lösungsmittel : 15 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -70°

Reaktionszeit : 10 Minuten

In einem Schlenkrohr wird das NH_3 bei -70° auf die Ausgangsverbindung aufkondensiert und bei dieser Temperatur auch wieder abgedampft. Der aus $(\text{OC})_3(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{As}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$, $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, NH_4Cl und $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ bestehende Rückstand wird mit auf -20° gekühltem Äther digeriert, wobei nur die Carbamoyl-Verbindung in Lösung geht, die bei Zugabe von Petroläther wieder ausfällt.

Ausbeute an $(\text{OC})_3(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{As}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$: 300 mg entspr.

12,5 %

$(\text{OC})_3(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{As}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ (506,37)

Ber.: Mn 10,85 As 14,79 C 52,18 H 3,98 N 5,53

Gef.: Mn 12,56 As 16,84 C 49,36 H 3,93 N 7,61

III. Das Verhalten von Hexacarbonyl-mangan(+I)-chlorid gegenüber flüssigem NH_3 .

1. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 bei tiefer Temperatur und kurzer Reaktionszeit.

Einwaage : 1422 mg (4,82 mmol) $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$

Lösungsmittel : 2 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : -70°

Reaktionszeit : 5-10 Minuten

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 bei -70° liegt ein Gemisch von $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$, NH_4Cl und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ vor.

$\text{HMn}(\text{CO})_5$ wird bei Raumtemperatur abdestilliert [Gef. 352,5 mg (1,8 mMol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$, Ausbeute 37,4 %] und das $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ anschließend in Aceton gelöst und analysiert (Ausbeute 587 mg entspr. 61,3 %). Im verbleibenden Rückstand wird das NH_4Cl mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ als $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mit Xanthydrol als Di-Xanthylharnstoff ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$) gefällt.

Gef. 3156 mg $\text{NH}_4[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ entspr. 498 mg (9,32 mMol) NH_4Cl . Somit verhalten sich $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1 : 1,93$ (theor. 1 : 2).

Gef. 702 mg $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ entspr. 100 mg (1,67 mMol) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Es verhalten sich daher $\text{HMn}(\text{CO})_5 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 0,93$ (theor. 1 : 1).

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,45 C 24,32 H 3,44 N 21,18

2. Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ mit flüssigem NH_3 bei Raumtemperatur.

Einwaage : 930 mg (3,15 mMol) $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$

Lösungsmittel : 20 ml flüss. NH_3

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 20 Stunden

Gasanalyse : 31,8 ml (1,42 mMol) CO entspr. 0,45 Mol CO/
Mol $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 bei -33° liegt ein Gemisch von $\text{HMn}(\text{CO})_5$, $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, NH_4Cl und

NH_4CN vor. $\text{HMn}(\text{CO})_5$ wird bei Raumtemperatur abdestilliert [Gef. 465 mg (2,37 mMol) $\text{HMn}(\text{CO})_5$, Ausbeute 75,02 %], und das $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ in Aceton gelöst und analysiert (Ausbeute 146,5 mg entspr. 20,7 %). Im verbleibenden Rückstand wird $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ mit Xanthydrol als Di-Xanthylharnstoff ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$) gefällt.

Gef. 927 mg $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$ entspr. 132,4 mg (2,21 mMol) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Somit verhalten sich $\text{HMn}(\text{CO})_5 : \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 1 : 0,93$ (theor. 1 : 1).

$[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}$ (225,52)

Ber.: Mn 24,35 C 15,98 H 4,03 N 18,69 Cl 15,71

Gef.: Mn 24,11 C 15,83 H 3,87 N 18,79 Cl 15,47

IV. Darstellung neuer Cyano-carbonyl-Komplexe des Mangans.

1. Darstellung von $(\text{OC})_3\text{Ph}_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CN}^{40)}$.

Einwaage : 664 mg (1,43 mMol) $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$

Lösungsmittel : Äther

Reaktionstemperatur : 34°

Reaktionszeit : 30 Minuten

Zieht man aus der ätherischen Lösung von $(\text{OC})_3(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ beim Siedepunkt des Äthers das Lösungsmittel ab, so erhält man ein öliges Produkt, aus dem bei Zugabe von Petroläther $(\text{OC})_3(\text{H}_5\text{C}_6)_3\text{P}(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CN}$ auskristallisiert.

40) Diese Umsetzung wurde von P. Wild im Rahmen seiner Zulassungsarbeit für das Staatsexamen des gymnasialen Lehramtes durchgeführt.

Ausbeute : 427,1 mg entspr. 67,4 %

$(OC)_3(H_5C_6)_3P(H_3N)Mn-CN$ (444,10)

Ber.: Mn 12,36 C 59,40 H 4,05 N 6,30

Gef.: Mn 12,91 C 59,03 H 4,61 N 6,26

2. Darstellung von $Mn(CO)_3DPCN$ (DP = 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-äthan).

Einwaage : 222,15 mg (0,975 mMol) $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$

388 mg (0,975 mMol) DP ($C_{26}H_{24}P_2$)

Lösungsmittel : 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 6 Tage

Gasanalyse : 20,8 ml (0,952 mMol) CO entspr. 0,952 Mol

CO/Mol $(OC)_4(H_3N)Mn-CO-NH_2$ (theor. 1 Mol)

Nach Bestimmung der freigesetzten Gasmenge wird der Inhalt des Einschlußrohres auf einer G-3 Fritte mit Benzol und Äther gewaschen, wobei $Mn(CO)_3(NH_3)_2CN$ ungelöst zurück bleibt. Aus dem Filtrat läßt sich nach teilweisem Abziehen des Lösungsmittels durch Zugabe von Petroläther $Mn(CO)_3DPCN$ ausfällen. Aus dem Rückstand wurden noch 187 mg (0,47 mMol) nicht umgesetztes DP isoliert.

a. Ausbeute an $Mn(CO)_3DPCN$: 255 mg entspr. 46,4 %

$Mn(CO)_3(C_{26}H_{24}P_2)CN$ (563,41)

Ber.: Mn 9,75 P 10,99 C 63,95 H 4,29 N 2,49

Gef.: Mn 10,21 P 10,54 C 64,16 H 4,33 N 2,28

b. Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$: 86 mg entspr. 44,3 %
 $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ (199,04)

Ber.: Mn 27,60 C 24,14 H 3,02 N 21,11

Gef.: Mn 27,67 C 24,21 H 3,14 N 21,15

3. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$ (bipy = 2,2'-Bipyridyl).

Einwaage : 277,83 mg (1,22 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$
 190 mg (1,22 mMol) bipy ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)

Lösungsmittel : 20 ml Äther

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 4 Tage

Gasanalyse : 13,2 ml (0,59 mMol) CO entspr. 0,483 Mol
 CO/Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$

Der Inhalt des Einschlußrohres, der aus $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$, $\text{Mn}_2-(\text{CO})_{10}$ und nicht umgesetztem bipy besteht, wird auf einer G-3 Fritte mehrere Male mit Äther gewaschen, wobei $\text{Mn}_2-(\text{CO})_{10}$ und bipy in Lösung gehen. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Äthers wird das bipy durch Sublimation von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ abgetrennt. [Gef. 109 mg (0,28 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Ausbeute : 46 %; Gef. 87,4 mg (0,56 mMol) bipy (46 %)]
 Das auf der Fritte zurückbleibende $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipyCN}$ wird zur Reinigung in THF gelöst und mit Petroläther wieder gefällt.

Ausbeute : 137,6 mg entspr. 35,2 %

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CN}$ (321,18)

Ber.: Mn 17,10 C 52,35 H 2,51 N 13,08

Gef.: Mn 17,43 C 52,21 H 2,92 N 13,06

4. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$ (phen = 1,10-Phenanthrolin).

Einwaage : 227,98 mg (1 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$

198 mg (1 mMol) phen ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

Lösungsmittel : 20 ml Benzol

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 11 Tage

Gasanalyse : 11 ml (0,49 mMol) CO entspr. 0,49 Mol CO/Mol

$(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$

Der Inhalt des Einschlußrohres, der aus $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und nicht umgesetztem phen besteht, wird auf einer G-3 Fritte mehrere Male mit Benzol und Äther gewaschen, wobei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und phen in Lösung gehen. Nach dem Abfiltrieren und Abdampfen des Lösungsmittels wird das phen durch Sublimation von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ abgetrennt. [Gef. 85,6 mg (0,22 mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Ausbeute : 44 %; Gef. 93,2 mg (0,47 mMol) phen (47 %)]

Das auf der Fritte zurückbleibende $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$ wird zur Reinigung in THF gelöst und mit Petroläther wieder gefällt.

Ausbeute : 149,8 mg entspr. 43,4 %

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{CN}$ (345,2)

Ber.: Mn 15,91 C 55,67 H 2,34 N 12,17

Gef.: Mn 15,63 C 55,49 H 2,23 N 12,29

5. Darstellung von $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$.

Einwaage : 338,6 mg (1,485 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$

389 mg (1,485 mMol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$

Lösungsmittel : 20 ml Äther

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 5 Stunden

Gasanalyse : 11,4 ml (0,51 mMol) CO entspr. 0,446 Mol

CO/Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn}-\text{CO}-\text{NH}_2$

H_2 ist gaschromatographisch nur in Spuren
nachzuweisen.

Das aus $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$, $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{CN}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und nicht
umgesetztem PPh_3 bestehende Reaktionsgemisch wird auf ei-
ner G-3 Fritte mehrere Male mit Äther gewaschen. Das zu-
rückbleibende $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ wird aus THF/Petroläther
umgefällt.

Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$: 140 mg entspr. 43,8 %

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ (215,05)

Ber.: Mn 25,55 C 22,34 H 2,81 N 19,54

Gef.: Mn 25,21 C 22,46 H 2,88 N 19,48

Die nach Abtrennung des $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ verbleibende
ätherische Lösung, die $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{CN}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und nicht
umgesetztes PPh_3 enthält, wird bis zur Trockene eingedampft
und der Rückstand mit Petroläther extrahiert, wobei $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$
und PPh_3 in Lösung gehen. Die Abtrennung des $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ er-
folgt durch Sublimation im Hochvakuum. [Gef. 66,3 mg (0,17
mMol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, Ausbeute : 22,9 %; Gef. 251 mg (1,1 mMol)

PPh_3 (74,1 %)]

Das in Petroläther unlösliche $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{CN}$ kann unmittelbar analysiert werden.

Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{CN}$: 142 mg entspr. 20,9 %

$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}$ (455,29)

Ber.: Mn 12,07 P 6,80 C 60,68 H 3,32 N 3,08

Gef.: Mn 12,41 P 7,16 C 60,89 H 3,76 N 3,23

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ bildet sich auch bei der Umsetzung von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit Pyridin in Äther bei 20° .

Einwaage : 331,92 mg (1,45 mMol) $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

0,117 ml (1,45 mMol) Pyridin

Lösungsmittel : 20 ml Äther

Reaktionstemperatur : 20°

Reaktionszeit : 5 Stunden

Gasanalyse : 11,2 ml (0,5 mMol) CO entspr. 0,446 Mol CO/

Mol $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$

H_2 ist gaschromatographisch nur in Spuren

nachzuweisen.

Das aus $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ bestehende Reaktionsgemisch wird auf einer G-3 Fritte mehrere Male mit Äther gewaschen, wobei nur $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ in Lösung geht.

Ausbeute an $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$: 155 mg entspr. 49,4 %

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ (215,05)

Ber.: Mn 25,55 C 22,34 H 2,81 N 19,54

Gef.: Mn 25,85 C 22,19 H 2,64 N 19,46

Ausbeute an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 136,5 mg entspr. 48,3 %

V. Über die Reaktionen aromatischer Säureamide mit Kaliumamid in flüssigem NH_3 bei 60 und 120°.

Nach dem Abdampfen des flüss. NH_3 bei -33° wird der entstandene Kohlenwasserstoff (R-H) in einer Vorlage kondensiert, ausgewogen und IR-spektroskopisch identifiziert. Zur Bestimmung des nicht umgesetzten KNH_2 wird der Rückstand, der auch noch nicht umgesetztes Säureamid sowie KOCN bzw. $\text{CO}(\text{NHK})_2$ enthält, in einer geschlossenen Apparatur vorsichtig hydrolysiert und das gebildete NH_3 , nach Absorption in einer HCl -Lösung, titriert. Die umgesetzte KNH_2 -Menge ergibt sich aus der Differenz der Einwaage und des auf diesem Wege ermittelten Wertes. Das nicht umgesetzte, H_2O unlösliche Säureamid kann direkt aus der wäßrigen Lösung abgetrennt und ausgewogen werden. Aus dem verbleibenden Filtrat läßt sich KOCN durch Zusatz von Cu^{2+} -Salz und Pyridin als $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{OCN})_2]$ ⁴¹⁾ abscheiden, mit CHCl_3 extrahieren und anschließend jodometrisch titrieren. Da $\text{CO}(\text{NHK})_2$ in wäßriger Lösung sofort zu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ hydrolysiert, läßt sich dieser aus eisessigsaurem Medium mit Xanthydrol als Di-Xanthylharnstoff ($\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$)³⁶⁾ ausfällen.

Aus den folgenden Tabellen geht hervor, daß die umgesetzten Ausgangsverbindungen (Säureamide und KNH_2) und die bei 60° gebildeten Reaktionsprodukte (R-H und KOCN) im

41) SH. Takei, Jap. Analyst. 4, 479 (1955); referiert in Z. analyt. Chem. 152, 304 (1956).

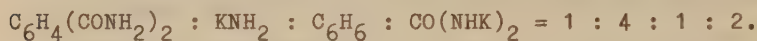
molaren Verhältnis wie 1 : 1 : 1 : 1 zueinander stehen.
Bei den bei 120° durchgeführten Versuchen verhalten sich
die molaren Mengen von Säureamid : KNH_2 : R-H : $\text{CO}(\text{NHK})_2$
= 1 : 2 : 1 : 1.

Da Phthalimid in flüss. NH_3 als Phthalsäurediamid reagiert, ergeben sich bei diesen Versuchen die folgenden molaren Verhältnisse,

bei 60° :



bei 120° :



Tab. 5 : Versuchsergebnisse der Umsetzungen verschiedener Säureamide mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei 60° und 48-stündiger Reaktionszeit.

	Säureamid in mMol				KNH_2 in mMol			Gebildete Reaktionsprodukte in mMol			
	I Ein= waage	II nicht um= gesetzt	III umge= setzt (I-II)		IV Ein= waage	V nicht um= gesetzt	VI umge= setzt (IV-V)	VII R-H	VIII KOCN	IX Gesamt= umsatz %	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$	20	10,2	9,8		25	15,2	9,8	9,2	9,33	46,6	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$	20	4,1	15,9		31	15,2	15,8	15,2	15,1	75,5	
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$	20	8,42	11,58		32,3	20,65	11,65	10,83	11,2	56,0	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$	20	13,7	6,3		50,0	37,5	12,5	5,7	11,5	28,8	

Tab. 6 : Versuchsergebnisse der Umsetzungen verschiedener Säureamide mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei 120° und 48-stündiger Reaktionszeit.

	Säureamid in mMol			KNH ₂ in mMol			Gebildete Reaktionsprodukte in mMol			
	I Ein= waage	II nicht um= gesetzt	III umge= setzt (I-II)	IV Ein= waage	V nicht um= gesetzt	VI umge= setzt (IV-V)	VII R-H	VIII CO(NHK) ₂	IX Gesamt= umsatz %	
C ₆ H ₅ CONH ₂	25	1,35	23,65	60,0	12,6	47,4	21,2	21,6	86,2	
C ₆ H ₅ CH ₂ CONH ₂	20	2,8	17,2	59,0	24,85	34,15	16,3	16,5	82,5	
HOC ₆ H ₄ CONH ₂	20	2,6	17,4	53,2	18,75	34,45	17,0	16,8	84	
C ₆ H ₄ (CO) ₂ NH	20	1,24	18,76	100,0	25,16	74,84	17,88	35,1	88,4	

Tab. 7 : Versuchsergebnisse der Umsetzungen von Benzamid mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei 60° und verschiedenen Reaktionszeiten.

Zeit in h	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CONH}_2$ in mMol				KNH_2 in mMol			Gebildete Reaktionsprodukte in mMol			
	I Ein= waage	II nicht um= gesetzt	III umge= gesetzt (I-II)	IV Ein= waage	V nicht um= gesetzt	VI umge= gesetzt (IV-V)	VII C_6H_6	VIII KOCN	IX Gesamt= umsatz %		
48	20	10,2	9,8	25	15,2	9,8	9,2	9,33	46,6		
72	20	8,9	11,1	43	31,74	11,26	10,5	10,7	53,5		
96	20	8,1	11,9	37,2	25,35	11,85	11,5	11,5	56,5		
120	20	7,4	12,6	31,6	18,96	12,64	12,1	12,4	62,0		

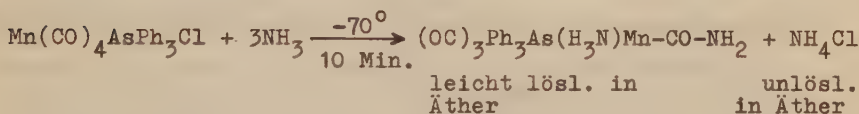
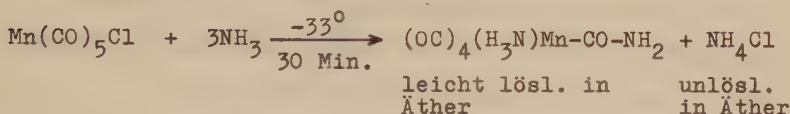
Tab. 8 : Versuchsergebnisse der Umsetzungen von Phthalimid mit KNH_2 in flüss. NH_3 bei 60° und verschiedenen Reaktionszeiten.

Zeit in h	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CO})_2\text{NH}_2$ in mMol				KNH_2 in mMol		Gebildete Reaktionsprodukte in mMol		
	I Ein= waage	II nicht um= gesetzt	III umge= setzt (I-II)	IV Ein= waage	V nicht um= gesetzt	VI umge= setzt (IV-V)	VII C_6H_6	VIII KOCN	IX Gesamt= umsatz %
48	20	13,7	6,3	50,0	37,5	12,5	5,7	11,5	28,8
72	20	7,1	12,9	51,75	26,1	25,65	12,3	25,45	63,7
96	20	1,9	18,1	56,05	19,75	36,3	17,5	35,2	88,0
120	20	2,2	17,8	57,0	21,42	35,58	17,2	34,9	87,3

Z U S A M M E N F A S S U N G .

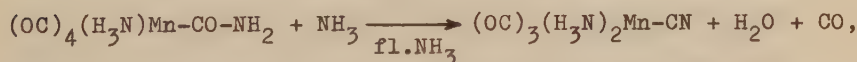
=====

Im ersten Teil der Arbeit wird gezeigt, daß $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsPh}_3\text{Cl}$ mit flüssigem NH_3 bei -33° bzw. -70° und kurzen Reaktionszeiten unter Bildung von Carbamoyl-kohlenoxid-mangan-Komplexen reagieren:



Während das hellgelbe, diamagnetische $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ noch relativ beständig ist, läßt sich das AsPh_3 -Derivat wegen seiner extremen Zersetzlichkeit nicht mehr analysenrein darstellen.

Die Carbamoyl-Verbindung $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ spaltet bereits bei -45° in flüssigem NH_3 , besonders bei Gegenwart von NH_4Cl , unter gleichzeitiger CO-Eliminierung H_2O ab,

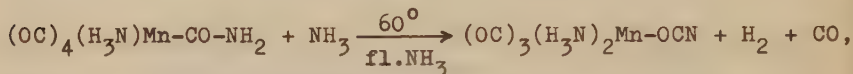


wobei analysenreines $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ gebildet wird.

So wird es auch verständlich, daß bei den Umsetzungen von $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ mit 2,2'-Bipyridyl (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) und 1,2-Bis-(diphenylphosphin)-äthan (DP) in Äther bzw. Benzol bei 20° keine substitu-

ierten Carbamoyl-Verbindungen entstehen, sondern unter Ersatz je einer CO- bzw. NH_3 -Gruppe und gleichzeitiger H_2O -Abspaltung die kovalenten Cyano-Komplexe $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{bipy-CN}$, $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{phenCN}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{DPCN}$ neben $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ gebildet werden, womit ein neuer Weg für die Darstellung kovalenter Cyano-Komplexe des Mangans gefunden wurde.

$(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ vermag aber nicht nur H_2O , sondern auch H_2 , besonders bei höheren Temperaturen und in flüsigem NH_3 , aus der Carbamoyl-Gruppe abzuspalten,



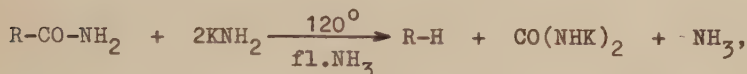
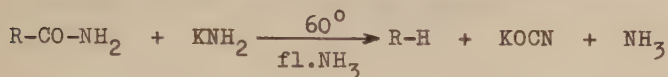
wobei der Cyanato-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{OCN}$ entsteht.

Bemerkenswerterweise erhält man aus $(\text{OC})_4(\text{H}_3\text{N})\text{Mn-CO-NH}_2$ und PPh_3 bei Raumtemperatur in Äther sowohl den Cyano-Komplex $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CN}$ als auch das Isocyanato-Derivat $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{NCO}$ neben $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Weiterhin konnte nachgewiesen werden, daß auch die Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_6]\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ zu $\text{HMn}(\text{CO})_5$ und $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ über eine Carbamoyl-Stufe verlaufen muß. Wenn auch das erwartete $(\text{OC})_5\text{Mn-CO-NH}_2$ selbst bei -70° und extrem kurzen Reaktionszeiten nicht gefaßt werden konnte, so ließ sich doch durch die Bildung des $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_2\text{CN}$ der indirekte Beweis für einen solchen Reaktionsverlauf erbringen.

Die Strukturen der neuen Carbamoyl- und Cyano-Komplexe werden an Hand ihrer IR-Spektren diskutiert und die jeweiligen Reaktionsmechanismen beschrieben.

Nachdem für die Carbamoyl-Verbindungen die Säureamid-Gruppierung ($-\text{CO}-\text{NH}_2$) charakteristisch ist, wurde im letzten Teil der Arbeit das Verhalten einiger aromatischer Säureamide gegenüber KNH_2 in flüssigem NH_3 bei 60 und 120° untersucht. Im Sinne der beiden Gleichungen,



($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-$, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$, $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-$;))

entstehen hierbei die jeweils um ein C-Atom ärmeren Kohlenwasserstoffe neben Kaliumcyanat (bei 60°) bzw. Dikaliurnharnstoff (bei 120°).

Da sich Phthalimid in flüssigem NH_3 als Phthalsäurediamid verhält, muß bei diesen Reaktionen die doppelte Menge von KNH_2 eingesetzt werden, wodurch sich auch die Anteile an KOCN bzw. $\text{CO}(\text{NHK})_2$ im Vergleich zu den Monocarbonsäureamiden verdoppeln.

Die einzelnen Reaktionen werden durch genaue Bestimmung der jeweils umgesetzten Ausgangsverbindungen und der entstandenen Reaktionsprodukte quantitativ untersucht und dadurch die obigen Reaktionsgleichungen bestätigt.

L E B E N S L A U F
=====

Dieter M a e r t e n s ,

geboren am 24. Februar 1940 in Berlin-Charlottenburg
als Sohn des Dr. ing. Karl Maertens und
seiner Ehefrau Grete, geb. Gösling.

Schulbildung und Studium:

1946-1949 Volksschule in Schieder/Lippe

1949-1950 Volksschule in Erlangen

1950-1959 Städt. Realgymnasium in Erlangen

Reifezeugnis dieser Schule vom 15. Juli 1959.

Oktober 1959 bis März 1961 Wehrdienst.

Seit dem Sommersemester 1961 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 14. Mai 1964

Diplomchemiker-Hauptexamen am 30. April 1967

Diplomarbeit vom Juli 1966 bis März 1967

" Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von Säureamiden mit
Kaliumamid in flüssigem Ammoniak."

Vom 1. März 1967 bis 30. September 1967 studentische
bzw. wissenschaftliche Hilfskraft, seit 1. Oktober 1967
Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
